Пушкарьова К.К. Зайченко М.М. Плугін А.А.
Дворкін Л.Й. Кагановський О.С. Тимошенко С.А.
Градобоєв О.В. Шабанова Г.М.

ЕНЕРГОРЕСУРСОЗБЕРІГАЮЧІ МІНЕРАЛЬНІ В'ЯЖУЧІ РЕЧОВИНИ ТА КОМПОЗИЦІЙНІ БУДІВЕЛЬНІ МАТЕРІАЛИ НА ЇХ ОСНОВІ



Пушкарьова К.К.
Дворкін Л.Й.
Градобоєв О.В.
Зайченко М.М.
Кагановський О.С.
Плугін А.А.
Тимошенко С.А.
Шабанова Г.М.

ЕНЕРГОРЕСУРСОЗБЕРІГАЮЧІ МІНЕРАЛЬНІ В'ЯЖУЧІ РЕЧОВИНИ ТА КОМПОЗИЦІЙНІ БУДІВЕЛЬНІ МАТЕРІАЛИ НА ЇХ ОСНОВІ

Київ – 2014

УДК 620.92
ББК 31.23
П.91

Енергоресурсозберігаючі мінеральні в'яжучі речовини та композиційні будівельні матеріали на їх основі – К., «Задруга» – 2014 – 272 с.

Пушкарьова К.К. – Київський національний університет будівництва і архітектури
Дворкін Л.Й. – Національний університет водного господарства та природокористування
Градобоєв О.В. – «Балаклійський шиферний завод»
Зайченко М.М. –Донбаська національна академія будівництва і архітектури
Кагановський О.С. – ТОВ «АС Капітал менеджмент»
Плугін А.А. – Українська державна академія залізничного транспорту
Тимошенко С.А. – ПАТ «ДСК-4»
Шабанова Г.М. – Національний технічний університет «ХПІ»

Рецензенти:

Саницький Мирослав Андрійович –
д.т.н., професор, лауреат Державної премії України в галузі науки і техніки, завідувач кафедри будівельного виробництва Національного університету «Львівська політехніка»

Сопов Віктор Петрович –
д.т.н., професор, завідувач кафедри фізико-хімічної механіки і технології будівельних матеріалів Харківського національного університету будівництва і архітектури

ЕНЕРГОРЕСУРСОЗБЕРІГАЮЧІ МІНЕРАЛЬНІ В'ЯЖУЧІ РЕЧОВИНИ ТА КОМПОЗИЦІЙНІ БУДІВЕЛЬНІ МАТЕРІАЛИ НА ЇХ ОСНОВІ

У монографії розвинуто фізико-хімічні й термодинамічні основи синтезу мінералів та їх гідратації для отримання штучного каменю з наперед заданими властивостями, положення колоїдної хімії та фізико-хімічної механіки мінеральних в'яжучих речовин і композиційних матеріалів. Розроблено способи інтенсифікації твердіння мінеральних в'яжучих речовин, методологію багатопараметричного проектування складів будівельних композиційних матеріалів, технологічні аспекти використання дисперсних речовин, у тому числі техногенного походження, при отриманні будівельних композиційних матеріалів з покращеними експлуатаційними властивостями. Створено конкурентоспроможні композиційні матеріали нового покоління на основі модифікованих мінеральних в'яжучих речовин: спеціальні цементи та бетони, включно жаро- та корозійностійкі, радіаційностійкі; сухі будівельні суміші широкого спектра призначення; розширену номенклатуру покрівельних виробів різних профілів; бетони і розчини з покращеними експлуатаційними властивостями, зокрема підвищеними водонепроникністю, тріщиностійкістю, електричним опором, електрокорозійною стійкістю.

ISBN 978-966-432-149-2

ЗМІСТ

ПЕРЕДМОВА

Рівень сучасного будівництва визначається якістю будівельних матеріалів, серед яких домінують бетони (об'єм виробництва у світі перевищує 2 млрд м^3 на рік). Багатокомпонентність бетонних сумішей дозволяє ефективно керувати процесами структуроутворення на всіх етапах технології та отримувати матеріали з наперед заданими властивостями. Найбільш перспективним напрямком у технології бетону є проектування його складу як композиційного матеріалу, що дозволяє не тільки покращити структуру, але й підвищити експлуатаційні характеристики.

При створенні сучасних будівельних матеріалів, зокрема бетонів, із використанням усіх технічних переваг, які дає наукова база теоретичного та комп'ютерного матеріалознавства, потрібно дотримуватись відомої концепції «рівномірного або сталого розвитку», яка була сформульована на конференції ООН у 1992 році в Ріо-де-Жанейро і передбачає врахування економічних, екологічних, соціальних та ергономічних аспектів життєдіяльності людства та виробництва. Дотримання цих принципів забезпечує постійний розвиток науки і технології в галузі будівельних матеріалів і будівництва, створює умови для вирішення екологічних проблем та є гарантом існування і прогресивного розвитку нашої цивілізації.

У монографії, що об'єднує досягнення за останні три десятиріччя українських наукових шкіл вищих навчальних закладів (Київського національного університету будівництва і архітектури, Національного університету водного господарства та природокористування, Донбаської національної академії будівництва і архітектури, Української державної академії залізничного транспорту, Національного технічного університету «Харківський політехнічний інститут») та практиків – виробників будівельних матеріалів та будівельників – представлені фізико-хімічні та колоїдно-хімічні засади отримання за енергоресурсозберігаючими технологіями мінеральних в'яжучих речовин та композиційних будівельних

матеріалів на їх основі, що можуть бути використані у промисловому та цивільному будівництві.

Структурно монографія складається з наступних розділів:

1. Фізико-хімічні й термодинамічні основи синтезу мінералів та їх гідратації й дегідратації для отримання штучного каменю з наперед заданими властивостями.
2. Структуроутворення і властивості мінеральних в'яжучих речовин і композиційних матеріалів на їх основі з позицій колоїдної хімії та фізико-хімічної механіки дисперсних систем.
3. Інтенсифікація твердіння мінеральних в'яжучих речовин і композиційних матеріалів на їх основі.
4. Методологія багатопараметричного проектування складів будівельних композиційних матеріалів з наперед заданими властивостями.
5. Технологічні аспекти використання дисперсних речовин, у тому числі техногенного походження, при отриманні будівельних композиційних матеріалів з покращеними експлуатаційними властивостями.
6. Конкурентоспроможні композиційні будівельні матеріали нового покоління та їх впровадження при будівництві та експлуатації об'єктів цивільного та промислового призначення.

Практична значимість результатів досліджень полягає у створенні й вдосконаленні енергоресурсозберігаючих мінеральних в'яжучих речовин і конкурентоспроможних композиційних будівельних матеріалів на їх основі: спеціальних бетонів, включаючи жаро- та корозійностійкі, радіаційностійкі, кислотостійкі із застосуванням відходів і побічних продуктів виробництва; сухих будівельних сумішей широкого спектру призначення; розширеної номенклатури покрівельних виробів різних профілів; бетонів і будівельних розчинів з покращеними експлуатаційними властивостями, у т.ч. з підвищеною водонепроникністю, тріщиностійкістю, електричним опором, електрокорозійною стійкістю для конструкцій, що працюють у складних умовах (обводнених і таких, що піддаються дії електричних струмів витоку і блукаючих струмів тощо), зокрема для зведення і ремонту конструкцій і споруд залізниць.

ВСТУП

Виробництво мінеральних в'яжучих речовин та композиційних будівельних матеріалів на їх основі (КБМ) належить до числа найбільш матеріало- та енергоємних галузей промислового виробництва. Розроблено значну кількість технологічних рішень, спрямованих на економію основного матеріального ресурсу при виробництві КБМ – портландцементу і його основної високоенергоємної складової – цементного клінкера. Отже, економія портландцементу та його складових одночасно тісно пов'язана з економією енергетичних ресурсів у виробництві будівельних виробів на їх основі.

Сучасний етап розвитку індустріального будівництва має певні особливості і потребує використання високофункціональних бетонів (high performance concrete) широкого спектру призначення, отримання яких можливо тільки у разі проектування їх складу як композиційних матеріалів (композитів).

Високоякісний бетон відрізняється складністю структури, кількістю та характером компонентів, особливостями міжфазної поверхні, формування якої визначається проявленням адитивних або синергетичних ефектів і має безпосередній вплив на експлуатаційні властивості матеріалу. Величина адитивних ефектів залежить від вмісту окремих компонентів (в усьому об'ємі композита), а синергетичних ефектів – від різниці їх внутрішньої поверхні та границі фаз, на якій ці ефекти виникають. Кожний компонент бере участь у формуванні властивостей бетону як адитивним, так і синергетичним способом. У разі використання крупного заповнювача (великий об'єм, мала поверхня) спостерігається адитивний ефект, а у разі використання мікронаповнювача (малий об'єм, велика поверхня) переважає синергетичний ефект.

Будівельним матеріалам притаманна певна внутрішня архітектура, що представлена ієрархічною послідовністю рівнів різної складності. Для

характеристики структури користуються таким поняттям, як модель, що відображає об'єкт, як відомо, не повністю, а з деякими спрощеннями. Для аналізу структури та управління нею найчастіше використовують два типи моделей – фізичні та структурні. Фізична модель дозволяє оцінити, які параметри визначають поведінку підсистем, що входять до складу структури.

Структурна або графічна модель подає порядок розташування підсистем, дозволяє виявити прямі та зворотні зв'язки між ними та оцінити вірогідність реалізації того чи іншого рішення. Враховуючи зазначене, можна визначити поняття структури як моделі об'єкту з визначеною сукупністю сталих зв'язків, що забезпечують його цілісність і тотожність самому собі.

Для матеріалів є доцільним виділяти структурні неоднорідності залежно від механізмів структуроутворення, що якісно відрізняються між собою. Як правило, у структурі бетонів на крупних заповнювачах розрізняють такі рівні: субмікро-, мікро-, мезо- та макро.

Субмікроструктура – це структура дисперсної системи на рівні «вода, точніше розчин електроліту – продукти гідратації в'яжучої речовини», мікроструктура – структура на рівні «продукти гідратації – частинки в'яжучої речовини, мінеральних добавок і наповнювачів», мезоструктура – «цементне тісто або камінь – дрібний заповнювач» і макроструктура – «цементно-піщаний розчин – крупний заповнювач».

Метою модифікації будівельних матеріалів є зміна їх властивостей (як технологічних, так і експлуатаційних) у бажаному напрямку. Цього можна досягнути варіюванням складу та структури композита.

На практиці модифікування властивостей композита відбувається за рахунок зміни виду та кількості компонентів, що використовуються, і може реалізовуватися шляхом:

- зміни складу в'яжучої речовини, що впливає на формування матриці, а також регулюванням величини водов'яжучого відношення В/Ц;
- коригування виду і гранулометричного складу заповнювача (крупного, дрібного) та наповнювача;
- використання мікронаповнювача, який синергетично взаємодіє з в'яжучою речовиною, змінюючи мікроструктуру матриці;

- застосування добавок та домішок, а також різних армувальних елементів;
- інших технологічних дій: механічної та електричної активації, інтенсифікації ущільнення, режимів твердіння тощо.

Радикально нові можливості підвищення ефективності мінеральних наповнювачів були створені після розробки ефективних добавок поверхнево активних речовин – суперпластифікаторів. Вони дали можливість запропонувати і успішно впровадити технологію в'яжучих речовин спеціального призначення, в'яжучих речовин низької водопотреби, бетонів і розчинів нового покоління на їх основі. В даний час можна стверджувати, що введення до складу в'яжучих або безпосередньо бетонних і розчинових сумішей добавок суперпластифікаторів разом з активними мінеральними наповнювачами з техногенної сировини є одним з найбільш ефективних напрямків економії матеріальних і енергетичних ресурсів у виробництві КБМ. При цьому досягаються значні як техніко-економічний, так і екологічний ефекти.

Ряд техногенних продуктів, і перш за все золи-винесення та доменні гранульовані шлаки, є активними мінеральними добавками, ефективність дії яких суттєво збільшується при підвищенні їх дисперсності та введенні хімічних добавок-активізаторів. Застосування комплексних органо-мінеральних добавок (високодисперсних мінеральних наповнювачів і суперпластифікаторів) дозволяє суттєво зменшити водопотребу розчинових та бетонних сумішей, істотно покращити умови структуроутворення КБМ і їх будівельно-технічні властивості. Ефект введення до складу розчинових і бетонних сумішей активних мінеральних наповнювачів разом з суперпластифікаторами, а при необхідності й інших хімічних добавок, може бути направлений як на отримання малоцементних (малоклінкерних) бетонів і розчинів, так і на синтез композиційних матеріалів зі спеціальними властивостями – високоміцних, здатних до самоущільнення, зносостійких тощо.

Результати досліджень, що виконані авторами, показали ефективність різних способів активізації компонентів в цементних системах, а відповідно й у складі розчинових та бетонних сумішей.

Основна робоча гіпотеза представленої монографії базується на тому, що регулювання властивостей бетону як композиційного матеріалу можливо на різних ієрархічних рівнях його структури і досягається: на субмікрорівні за рахунок зміни складу в'яжучої речовини, використання всіх видів активації процесів гідратації і твердіння, введення добавок та домішок; на мікрорівні – за рахунок зміни величини водоцементного відношення (В/Ц), виду і гранулометричного складу наповнювача, застосування мікронаповнювачів, які синергетично взаємодіють з в'яжучою речовиною, змінюючи мікроструктуру матриці; на мезо- та макрорівнях – коригуванням виду і гранулометричного складу заповнювачів (крупного, дрібного), використанням різних елементів для армування, в тому числі волокнистих матеріалів природного і техногенного походження.

Виконана авторами робота ґрунтується на **реалізації ідеї** створення будівельних композиційних матеріалів, які представлені широкою гамою високоякісних бетонів та будівельних розчинів з покращеними експлуатаційними характеристиками, як єдиної системи, що спирається на встановлені авторами закономірності процесів гідратації – дегідратації з залученням основ термодинаміки, колоїдної хімії та фізико-хімічної механіки дисперсних систем.

Важливим напрямком енергоресурсозбереження композиційних будівельних матеріалів є проектування їх складів при забезпеченні комплексу показників, що характеризують їх нормовані властивості. Для вирішення цих проблем використана методологія багатопараметричного проектування складів бетонів (БПСБ) та наведені приклади розроблених алгоритмів і їх застосування для вирішення конкретних технологічних задач.

1. ФІЗИКО-ХІМІЧНІ Й ТЕРМОДИНАМІЧНІ ОСНОВИ СИНТЕЗУ МІНЕРАЛІВ ТА ЇХ ГІДРАТАЦІЇ Й ДЕГІДРАТАЦІЇ ДЛЯ ОТРИМАННЯ ШТУЧНОГО КАМЕНЮ З НАПЕРЕД ЗАДАНИМИ ВЛАСТИВОСТЯМИ

Багаторівневий характер організації композиційних матеріалів необхідно враховувати як один з важливих факторів при направленому синтезі матеріалів з заданими експлуатаційними характеристиками [1]. Властивості всіх матеріалів, в тому числі бетонів, визначаються їх складом, структурою та технологією [2].

Аналіз відомої інформації [3] дозволяє говорити, що одним з важливих показників якості структури є мікроструктура, причому багато фахівців [4-8] відмічають її домінуючий вплив на властивості штучного каменю порівняно з іншими ієрархічними рівнями структури композита.

Синтез механічних властивостей штучного каменю та можливості керування цим процесом необхідно розглядати на агрегативному, надмолекулярному рівні [9].

Враховуючи, що міцнісні характеристики матеріалу визначаються формуванням дисперсних структур – носіїв механічних властивостей системи, дослідження процесів структуроутворення дисперсних систем пов'язано з вивченням механізму взаємодії твердих дисперсних фаз із дисперсіонними середовищами і встановленням закономірностей формування коагуляційних, псевдокоагуляційних, конденсаційно-кристалізаційних та кристалізаційних структур як матриці композиту, що синтезується.

Згідно з цим [10], швидкість процесів структуроутворення пов'язана з фізико-хімічними процесами, що мають місце при твердінні дисперсної системи, і визначається фазовим складом гідратних новоутворень. Відхилення від оптимального складу останнього можуть призвести як до коливань реологічних характеристик, наприклад, внаслідок переходу високоосновних форм гідросилікатів в низькоосновні, так і бути причиною

деструктивних явищ на початкових стадіях структуроутворення, наприклад, перетворення аморфних частинок кулькоподібної форми внаслідок глобулярної кристалізації у велику кількість дрібних кристалів.

Таким чином, отримання оптимальної мікроструктури цементного каменю досягається як шляхом синтезу гідратних новоутворень заданого складу, так і шляхом керування швидкістю процесу гідратації на окремих її стадіях, що забезпечує отримання необхідного співвідношення гелевидної та кристалічної фаз у складі продуктів тверднння. Слід зазначати, що основні закономірності керування складом гідратних новоутворень повинні базуватись не на емпіричних даних, а на результатах аналізу ступеня кристалохімічної подібності як вихідних фаз, так і продуктів їх гідратації з урахуванням можливості їх зрощення та перекристалізації з часом без розвитку значних деструктивних напружень [11].

Склад продуктів гідратації визначає не тільки розвиток міцнісних, але й спеціальних властивостей штучного каменю. Це положення є вірним при синтезі штучного композита з заданими характеристиками у будь-якій в'яжучій системі гідратаційного тверднння [12].

З використанням сучасних уявлень будівельного матеріалознавства щодо встановлення взаємозв'язку «склад – структура – процес – властивості» та фізико-хімічних основ регулювання процесами структуроутворення (як в умовах високотемпературного синтезу, так і під час гідратації) досліджені фізико-хімічні закономірності процесів гідратації та дегідратації мінералів в системах: «R_2O-CaO-MgO–Al_2O_3-SiO_2-H_2O» і «CaO-BaO-MgO–Al_2O_3-Cr_2O_3» та визначені шляхи отримання ефективних матеріалів спеціального призначення на їх основі (в т. ч. жаростійких та вогнетривких).

1.1. Синтез штучного каменю в системі:



«R_2O-CaO-MgO–Al_2O_3-SiO_2-H_2O»

Для визначення принципової можливості формування високоміцного та жаростійкого каменю як об'єкти дослідження розглянуті фазові склади продуктів гідратації та дегідратації в'яжучих композицій в системі «R_2O-CaO-MgO–Al_2O_3-SiO_2-H_2O» та виконана оцінка кристалохімічної

подібності продуктів гідратації та дегідратації мінеральних композицій як основного критерію, що передбачає отримання оптимальної структури композита з потрібними фізико-механічними та термомеханічними характеристиками.

Визначення особливостей процесів гідратації та дегідратації мінеральних в'яжучих систем пов'язане зі встановленням можливостей направленого синтезу сполук заданого складу, що забезпечують формування штучного каменю з необхідними властивостями в широкому діапазоні температур і обумовлюють необхідність:

- вивчення стадійності фазових переходів при зневодненні гідратних фаз і встановлення механізму дегідратації окремих гідратних фаз;
- вивчення впливу характеру процесів перекристалізації новоутворень на розвиток деструктивних процесів у структурі матеріалу;
- виявлення ролі кристалохімічного фактора в синтезі міцності штучного каменю при різних температурах випалювання.

Для встановлення особливостей синтезу штучного каменю з наперед заданими властивостями досліджені процеси гідратації та дегідратації в системах: $CaO-Al_2O_3$; $CaO-SiO_2$; $CaO-Al_2O_3-SiO_2$; $CaO-MgO-SiO_2$; $CaO-Al_2O_3-MgO-SiO_2$ в присутності сполук лужних металів ($NaOH$, Na_2CO_3, Na_2SiO_3). В'яжучі композиції, замішані водою, були прийняті як аналоги порівняння.

При виконанні експериментальних робіт для вивчення вищенаведених систем були залучені наступні методи дослідження: рентгенофазовий аналіз (РФА), диференціально-термічний аналіз (ДТА), ІЧ-спектроскопічний (ІЧС), електронний парамагнітний резонанс (ЕПР), ядерний гама-резонанс (ЯГР), електронна та растрова мікроскопія.

Як було доведено попередніми дослідженнями, синтез міцності штучного каменю гідратаційного твердіння визначається двома основними факторами: хімічною природою в'яжучих речовин та ступенем їх кристалохімічної подібності. За результатами проведених досліджень останній фактор стає особливо важливим при визначенні умов формування жаростійкого каменю в процесі дегідратації в'яжучих композицій, оскільки міцність структури каменю при дії температури в значній мірі визначається характером процесів дегідратації, що відбуваються, а також ступе-

нем кристалохімічної подібності новоутворень на різних стадіях виготовлення штучного композиту.

Оцінка ступеня структурної відповідності продуктів гідратації та дегідратації можлива за допомогою кристалохімічного критерію подібності, розрахунок якого здійснено на припущенні, що зрощення кристалів іде за схемою Руайє – Фріделя вздовж плоских сіток, що ідентичні за формою і приблизно рівні за розмірами.

Для оцінки ступеня порушення міцності штучного каменю в процесі випалювання запропоновано коефіцієнт ступеня деструкції каменю при термічній обробці, який визначається як відношення величин критеріїв подібності продуктів гідратації та дегідратації.

1.1.1. Система: «оксид кальцію – оксид алюмінію – лужний компонент»

Аналіз результатів фізико-хімічних та фізико-механічних випробувань в'яжучих композицій на основі алюмінатів кальцію (табл.1.1) свідчить, що при їх твердінні в присутності NaOH, незважаючи на ідентичність речовин, що кристалізуються при гідратації $C_{12}A_7$ і CA_2; C_3A і CA, відносно міцні і водостійкі структури утворюються тільки на основі CA і CA_2 внаслідок часткового зв'язування іонів натрію гелевидною фазою гідроалюмінатного складу.

Сприятливі умови для синтезу міцності штучного каменю на основі алюмінатів кальцію виникають при їх гідратації в присутності Na_2SiO_3. Водостійкість систем забезпечується зв'язуванням лугів у нерозчинні сполуки, кількість яких зростає зі зниженням основності мінералу, що гідратується. Найбільш міцний камінь синтезується при гідратації CA_2 за рахунок утворення в складі продуктів твердіння гелевидної фази, яка армована речовинами кубічної сингонії (C_3AH_6, анальцим, гмелініт) (табл. 1.1). Порівняння результатів дослідження процесів гідратації дозволяє відмітити наявність кореляційного зв'язку між залишковою міцністю зразків після випалювання, критерієм кристалохімічної подібності продуктів гідратації та дегідратації, а також коефіцієнтом ступеня деструкції каменю при дії температурного фактора.

Таблиця 1.1

Результати фізико-механічних випробувань в'яжучих композицій на основі алюмінатів кальцію

Мінерал	Вода або лужний розчин	Міцність при стиску, МПа, після твердіння в нормальних умовах, діб			
		3	28	90	360
C_3A	H_2O	1.8	1.9	2.7	2.9
	NaOH	1.5	1.5	2.0	2.1
	Na_2CO_3	2.5	5.0	10.0	12.0
	Na_2SiO_3	1.5	1.8	2.5	-
$C_{12}A_7$	H_2O	10.0	25.1	27.5	20.1
	NaOH	1.5	2.0	3.2	4.2
	Na_2CO_3	20.0	30.0	32.5	34.7
	Na_2SiO_3	2.5	5.0	6.5	-
CA	H_2O	22.6	27.4	29.8	20.5
	NaOH	5.5	7.5	7.0	7.5
	Na_2CO_3	17.5	25.0	30.0	37.5
	Na_2SiO_3	12.5	60.0	67.0	85.0
CA_2	H_2O	38.0	34.0	45.0	48.0
	NaOH	5.5	7.5	7.0	7.5
	Na_2CO_3	32.5	52.5	100.0	120.0
	Na_2SiO_3	10.0	90.0	120.0	140.0

Згідно з результатами проведених досліджень оптимальні умови для синтезу ефективних жаростійких матеріалів досягаються за рахунок направленого формування в складі новоутворень ізоморфних та епітаксіально зрощених гідратних фаз, які здатні при дегідратації до топотаксичної перекристалізації з утворенням в складі продуктів випалювання кристалохімічно подібних речовин, що обумовлюють формування штучного каменю з потрібними термомеханічними характеристиками.

Як свідчать результати розрахунків, що підтверджені експериментальними даними, у дослідженій системі «оксид кальцію – оксид алюмінію –

лужний компонент» композиції на базі низькоосновних алюмінатів кальцію CA та CA_2 і розчинних силікатів натрію були використані як моделі для розробки вогнетривких та жаростійких матеріалів, що відрізняються прискореним зростанням міцності у часі і незначним зниженням міцності при експлуатації в діапазоні температур 600...1200° C (а.с. СРСР № 998410). На базі цих композицій розроблені матеріали спеціального призначення, зокрема:

- зносо- та термостійкі композити, що отримані на основі глиноземистих та високоглиноземистих лужних цементів з добавками карбіду кремнію (термостійкість 90...100 циклів водних теплозмін, зносостійкість у 2...2,5 рази вище за зносостійкість контрольних зразків на основі високоглиноземистого цементу);
- отримані жаростійкі композиційні матеріали класів И12-И13 на основі лужних алюмінатних цементів та хромомагнезіальних добавок, що характеризуються міцністю при стиску 50...70 МПа, залишковою міцністю після випалювання при T=1000° C – 60...80%; термостійкістю 27...69 теплозмін.

1.1.2. Система: «оксид кальцію – оксид силіцію – лужний компонент»

Аналіз фазових складів продуктів твердіння силікатів кальцію в присутності сполук лужних металів (табл.1.2) дозволяє відзначити, що міцність композиції на основі C_3S при тривалому твердінні знижується. Це пов'язано з протіканням процесів перекристалізації високоосновних гідратних фаз у низькоосновні. На відміну від цього, при твердінні склоподібних аналогів C_3S_2 та CS, зафіксовано безперервне зростання міцності зразків з часом, що обумовлено процесами конденсації та наступної полімеризації новоутворень, які представлені низькоосновними гідратними речовинами з різним ступенем досконалості структури.

Встановлені особливості фазового складу продуктів гідратації силікатів кальцію зумовлюють певний характер протікання процесів дегідратації композицій, що досліджені, зокрема зниження основності дисперсної кристалічної фази до C/S =2 і склоподібної до C/S =1 зумовлює формування в складі продуктів гідратації (особливо в присутності Na_2SiO_3)

гідросилікатних фаз, які здатні до плавної перекристалізації у безводні речовини.

Активність композицій на основі склоподібних речовин C_3S_2 та CS визначається особливостями мінералогічного та хімічного складів скла. Згідно з даними фізико-хімічних випробувань найбільшою гідравлічною активністю відзначаються в'яжучі композиції на основі склоподібного аналога C_3S_2, що твердіє в присутності Na_2SiO_3 (табл.1.2).

Таблиця 1.2

Результати фізико-механічних випробувань в'яжучих композицій на основі силікатів кальцію

Мінерал	Вода замішування або розчин	Міцність при стиску, МПа, після твердіння в нормальних умовах, діб			
		3	28	90	360
C_3S	H_2O NaOH Na_2CO_3 Na_2SiO_3	16.4 17.5 17.5 20.0	27.7 30.0 20.0 25.0	35.0 57.0 53.3 40.0	44.6 56.0 53.0 39.2
β-C_2S	H_2O NaOH Na_2CO_3 Na_2SiO_3	2.0 5.0 10.0 20.0	25.0 7.5 15.0 27.0	66.0 30.0 23.3 53.5	71.0 35.0 24.0 69.0
γ-C_2S	H_2O NaOH Na_2CO_3 Na_2SiO_3	1.0 1.5 1.5 4.0	2.5 2.6 1.7 10.5	3.3 6.0 16.6 21.0	3.4 7.0 18.0 32.0
$C_3S_{2(кр.ф.)}$	H_2O NaOH Na_2CO_3 Na_2SiO_3	1.0 1.0 1.0 4.5	1.5 3.0 2.0 5.0	2.0 4.0 2.5 5.5	2.5 4.5 3.0 7.0
$C_3S_{2(скло)}$	H_2O NaOH Na_2CO_3 Na_2SiO_3	1.0 5.0 8.0 37.5	1.5 20.0 12.5 57.5	3.3 43.0 35.0 59.0	5.8 48.0 42.0 63.0

Продовження таблиці 1.2

Мінерал	Вода замішування або розчин	Міцність при стиску, МПа, після твердіння в нормальних умовах, діб			
		3	28	90	360
$CS_{(кр.ф.)}$	H_2O	1.0	1.5	2.0	35.0
	NaOH	1.0	3.0	4.5	6.0
	Na_2CO_3	1.0	2.	2.5	3.0
	Na_2SiO_3	4.5	5.0	5.5	7.0
$CS_{(скло)}$	H_2O	7.4	13.2	18.5	19.6
	NaOH	10.7	13.5	32.3	37.0
	Na_2CO_3	2.2	5.8	34.9	36.0
	Na_2SiO_3	23.2	34.1	69.7	72.0

Висока міцність (55…113 МПа) та її постійне зростання з часом зумовлені утворенням в складі продуктів гідратації сполук, що здатні до епітаксіального зрощення – афвіліта та тоберморитоподібних гідросилікатів кальцію. Наявність у складі продуктів гідратації афвіліта зумовлює зниження міцності каменю при температурі більше 300° С внаслідок перекристалізації у ранкініт (у вигляді невеликих, добре упорядкованих кристалів зі складним двійникуванням) з частковим руйнуванням структури матеріалу. У той же час перевага у складі продуктів гідратації композиції «склоподібний аналог CS + Na_2SiO_3» тоберморитоподібних фаз забезпечує топотаксичний характер протікання процесів дегідратації, відмічене зниження міцності в інтервалі температур 200...500° С пов'язане з низьким ступенем кристалізації гідросилікатів кальцію.

Оптимальні умови для синтезу міцності штучного каменю при його твердінні у широкому діапазоні температур створюються при гідратації мінералу β-C_2S у присутності Na_2SiO_3, причому наявність іонів лужних металів активізує не тільки процеси гідратації, але й сприяє стабілізації структури випаленого каменю, усуваючи можливі в цій системі модифікаційні перетворення і створюючи тим самим умови для синтезу ефективних жаростійких матеріалів.

Оцінка ступеня структурної відповідності продуктів гідратації та дегідратації, а отже, і можливість зрощення мінералів при формуванні жаростійкого конгломерату, виконана на підставі розрахунку кристалохімічного критерію подібності.

Так, для композицій на основі склоподібного аналогу CS і Na_2SiO_3 після дегідратації ступінь подібності новоутворень знижується, величина коефіцієнта ступеня деструкції більше 1 (S=1,938), залишкова міцність зразків після випалювання при T=1000° C не перевищує 70%. У той же час для гідратних композицій на основі β- та γ -C_2S при дегідратації спостерігається підвищення ступеня кристалохімічної подібності новоутворень, коефіцієнт ступеня деструкції знижується і знаходиться в межах 0,835...0,861; величина залишкової міцності після випалювання при T=1000° C становить 120...125%. Абсолютні величини характеристик міцності композицій на основі β-C_2S як при гідратації, так і при дегідратації вищі, що також корелює з результатами теоретичних розрахунків. Розглянуті модельні системи використані для отримання композиційних матеріалів спеціального призначення, наукова новизна технічних рішень захищена а.с. СРСР 1043123; 1121249; 1277560.

На основі техногенної сировини, що містить мінерали β-C_2S, та дегідратовані цеолітові породи отримані жаростійкі композити, що є стійкими до газової корозії (CO, CO_2, O_2). Випробування проведені за стандартом ASTM C 288-78. Встановлено, що міцність таких матеріалів зростає у 1,4 разу, зміна пористості не перевищує 16%, в той час як для відомих аналогів має місце зниження міцності у 2,5 разу та зміна пористості перевищує 25%.

Використання основних принципів формування фрагментарної структури дозволило отримати термостійкі легкі композити на основі шлаків сталеплавильного виробництва, в складі яких переважає мінерал β-C_2S, та добавки середньовуглецевого ферохромного шлаку. У складі продуктів випалювання такого матеріалу переважає стабілізований β-C_2S і хромо-алюмоферитові лужні силікати, що здатні до епітаксіального зрощення та сприяють отриманню легкого композиту не тільки з високими міцнісними характеристиками (10...12 МПа), але й з оптимальною поровою структурою, що гасить розвиток деструктивних напружень, які

виникають внаслідок формування у структурі матеріалу речовин з різними значеннями коефіцієнта лінійного термічного розширення (а.с. СРСР 1418320).

1.1.3. Система: «оксид кальцію – оксид алюмінію – оксид силіцію – лужний компонент»

При дослідженні процесів гідратації алюмосилікатних композицій встановлено, що оптимальні умови для синтезу штучного каменю зі стабільними фізико-механічними властивостями утворюються при гідратації геленітового скла C_2AS у присутності Na_2SiO_3 за рахунок наявності гелевидної фази, яка армована гідросилікатами кальцію та натрію (гідрогеленітом, жисмондіном, анальцимом) (табл.1.3). Однак при дегідратації таких композицій внаслідок переважання у складі новоутворень рентгеноаморфних лужних гідроалюмосилікатів, що повільно кристалізуються, спостерігається спад міцності каменю під час випалювання при температурі вище 700° С, при цьому залишкова міцність зразків не перевищує 35,5%.

Таблиця 1.3

Результати фізико-механічних випробувань в'яжучих композицій на основі склоподібних аналогів кальцій-алюмосилікатного складу

Скло	Вода замішування або розчин	Міцність при стиску, МПа, після твердіння в нормальних умовах, діб			
		3	28	90	360
C_2AS	H_2O	1.0	1.3	1.6	2.0
	NaOH	19.0	32.0	73.2	85.0
	Na_2CO_3	1.5	25.0	38.0	40.0
	Na_2SiO_3	48.0	48.0	73.3	90.5
$C_{4.5}AS_{2.5}$	H_2O	8.0	12.0	20.0	32.0
	NaOH	35.2	38.0	63.0	68.0
	Na_2CO_3	26.8	38.1	66.4	67.0
	Na_2SiO_3	50.4	75.5	103.0	107.0

Продовження таблиці 1.3

C_3AS_3	H_2O NaOH Na_2CO_3 Na_2SiO_3	- 25.0 1.5 28.0	- 30.0 10.0 33.0	- 54.0 12.0 61.0	- 61.0 18. 67.0
CAS_2	H_2O NaOH Na_2CO_3 Na_2SiO_3	- 5.0 1.5 10.0	- 23.0 1.8 12.0	- 40.0 10.0 23.3	- 48.0 18.0 29.0

Висока хімічна стійкість скла C_3AS_3 та CAS_2 обумовлює низький ступінь їх гідратації, навіть у лужному середовищі. При гідратації скла C_3AS_3 має місце утворення переважно неізоструктурних фаз: гідрогранатів та гіроліту при незначному вмісті CSH(B) та лужних гідроалюмосилікатів. Продукти гідратації композицій на основі скла C_3AS_3 та CAS_2 відрізняються здатністю при підвищенні температури до 800° С та вище до топотаксичної перекристалізації в безводні кристалохімічно подібні сполуки. Цей факт може слугувати обґрунтуванням можливості отримання на їх основі жаростійких матеріалів з покращеними експлуатаційними властивостями.

Оцінка ступеня структурної відповідності продуктів гідратації та дегідратації дозволяє відмітити дещо більший ступінь подібності продуктів дегідратації каменю на основі склоподібного аналога C_3AS_3, що підтверджується результатами термомеханічних випробувань даних композицій. Зокрема, камінь на основі склоподібного аналога C_3AS_3 характеризується більш повільною зміною міцності в інтервалі температур 100…1000° С, ніж камінь на основі анортитового скла (а.с. СРСР 1278333).

Як свідчать результати розрахунку, підтверджені експериментальними даними, у дослідженій в'яжучій системі склоподібні алюмосилікатні речовини складу C_3AS_3-CAS_2 у поєднанні з розчинними силікатами натрію можуть бути використані як моделі для одержання штучних композитів на основі некондиційних сировинних матеріалів та відповідних коригуючих домішок.

Наприклад, отримані жаростійкі композиційні матеріали, що відрізняються стійкістю до дії газової корозії (а.с. СРСР 1404493). Технічний продукт, який виготовляють на основі алюмосилікатного скла складу гросуляру та карбонату натрію, після випалювання при Т=1000° С має міцність до 100 МПа, відносна глибина карбонізації при дії CO_2 не перевищує 0,3...0,4; а при дії SO_2 – 0,5…0,6. Такі матеріали доцільно використовувати для футерування високотемпературного обладнання, що працює в умовах інтенсивної газової корозії.

Моделювання процесів отримання жаростійких алюмосилікатних стекол у системі «CaO-Al_2O_3-SiO_2– лужний компонент» відкриває широкі перспективи отримання матеріалів на основі металургійних шлаків, природних та техногенних стекол, причому алюмосилікатні в'яжучі системи відрізняються суттєвими перевагами, такими як:

- підвищення міцності матеріалів після нагрівання їх до робочої температури;
- висока реакційна здатність при термічній обробці, що дозволяє за рахунок введення модифікуючих добавок керувати структурою штучного каменю, що синтезується;
- можливість регулювання вогнетривкістю та термомеханічними характеристиками штучного каменю шляхом зміни кремнеземистого та лужного компонентів.

Вищенаведені дані обумовлюють економічну та технічну доцільність використання алюмосилікатних систем, в тому числі у вигляді шлаколужних цементів, для отримання жаростійких композитів.

Регулювання термомеханічних характеристик цементного каменю можливо шляхом введення до його складу алюмосилікатних добавок, наприклад, шамоту (а.с. СРСР 730650). При збільшенні кількості цієї добавки ступінь зменшення міцності каменю при дії температурного фактора знижується. Досягнутий ефект обумовлений направленим синтезом у складі продуктів твердіння низькоосновних гідросилікатів кальцію та лужно- лужноземельних гідроалюмосилікатів. На основі модифікованих шлаколужних в'яжучих систем з використанням шлакопемзових та шамотних заповнювачів отримані жаростійкі композити, міцність яких складає 15...40 МПа. Після випалювання при Т=800° С міцність таких

бетонів у 1,2...1,7 разу перевищує міцність бетону без добавок, а термостійкість збільшується у 1,5...3 рази.

Регулювання термомеханічних властивостей шлаколужного бетону можливо також шляхом введення як модифікуючих добавок алюмінатів кальцію СА та CA_2 або алюмотермічних шлаків, що їх містять. Згідно з результатами проведених досліджень висока швидкість набору міцності (7 діб – 90 МПа, 28 діб – 120 МПа) обумовлена утворенням при гідратації алюмінатів кальцію висококремнеземистих гідрогранатів та лужних гідроалюмосилікатів, подібних до анальциму, які є центрами кристалізації гелевидної фази, що утворюються у великій кількості при замішуванні шлаку розчинами лужних компонентів. Результати фізико-механічних випробувань констатують не тільки високі міцнісні показники отриманого штучного каменю, але й високу залишкову міцність зразків після випалювання при Т=200...1000 ° С, що досягає 115...120%.

Аналогічні високі показники міцності після випалювання мають зразки на основі в'яжучих композицій з добавкою червоного шламу (а.с.СРСР № 979294). Після випалювання при Т=1000° С склад продуктів дегідратації в'яжучого з добавками алюмоферитних сполук представлений кристалохімічно подібними речовинами: твердими розчинами гранатів C_3AS_3–C_3FS_3, нефеліном, псевдоволастонітом, які здатні утворювати між собою міцні епітаксіальні зрощення та обумовлювати формування штучного каменю, залишкова міцність якого після випалювання при Т=1000° С досягає 95...110%.

Таким чином, отримання жаростійких композитів в системі «CaO-Al_2O_3-SiO_2– лужний компонент» та керування їх властивостями досягається шляхом направленого формування в складі продуктів твердіння лужних та змішаних лужно-лужноземельних гідроалюмосилікатів та гідроферосилікатних сполук, які сприяють плавному протіканню процесів дегідратації без виникнення суттєвих деструктивних напружень в структурі штучного каменю.

1.1.4. Система: «оксид кальцію – оксид магнію – оксид силіцію – лужний компонент»

Порівняльний аналіз отриманих даних при проведенні фізико-хімічних та фізико-механічних досліджень в'яжучих композицій на основі склоподібних аналогів C_3MS_2, C_2MS_2, CMS, CMS_2, гідратованих у присутності лужних компонентів, дозволяє зазначити, що на ранніх етапах твердіння оптимальні умови для формування структури штучного каменю створюються при гідратації скла C_2MS_2 розчином Na_2SiO_3 внаслідок утворення у складі продуктів твердіння кальцієво-магнієвих гідросилікатів типу ріхтериту, здатних до епітаксіального зрощення з антофілітом та вихідною фазою з утворенням волокнистих агрегатів, які армують гелевидну фазу (табл. 1.4).

На пізніх етапах твердіння максимальною активністю відзначаються в'яжучі композиції на основі скла CMS_2 і Na_2SiO_3 (міцність отриманого штучного каменю на 90 добу досягає 150 МПа), що пояснюється армуванням гелевидної фази волокноподібними зрощеннями ріхтеріту-тремоліту-гіроліту та антофіліту-ріхтериту-тремоліту. Враховуючи викладене, оптимальні умови для синтезу міцності штучного каменю на ранніх етапах твердіння створюються при гідратації розчином Na_2SiO_3 склоподібного аналога C_2MS_2, а на пізніх етапах твердіння – скла CMS_2, завдяки зв'язуванню введених лугів у нерозчинні гідросилікати магнію та кальцію, досягненню оптимального співвідношення між гелевидною та кристалічною фазами, армуванню гелевидної фази епітаксіально зрощеними новоутвореннями волокнистої форми. Аналіз результатів оцінки ступеня структурної відповідності продуктів гідратації та дегідратації, а також даних фізико-механічних досліджень дозволяє виявити наявність кореляційного зв'язку між залишковою міцністю зразків після випалювання, критеріями кристалохімічної подібності продуктів гідратації та дегідратації і коефіцієнтом ступеня деструкції каменю при дії температурного фактора.

Так, для композицій на основі склоподібного аналога C_2MS_2 і Na_2SiO_3 після дегідратації ступінь подібності новоутворень знижується, залишкова міцність зразків після випалювання при $T=1000^o$ C не перевищує 80%.

Таблиця 1.4

Результати фізико-механічних випробувань в'яжучих композицій на основі склоподібних аналогів кальцій-магіній-силікатного складу

Мінерал	Вода замішування або розчин	Міцність при стиску, МПа, після твердіння в нормальних умовах, діб			
		3	28	90	360
C_3MS_2	H_2O	1.3	2.5	3.3	4.7
	NaOH	2.5	7.5	26.6	32.0
	Na_2CO_3	5.0	5.0	10.0	15.3
	Na_2SiO_3	17.5	23.0	46.6	53.7
C_2MS_2	H_2O	5.0	6.0	13.3	16.2
	NaOH	9.5	41.5	93.2	99.7
	Na_2CO_3	15.0	24.0	83.2	92.5
	Na_2SiO_3	12.5	28.0	89.9	97.8
CMS	H_2O	5.0	15.8	20.0	25.0
	NaOH	2.5	2.5	10.0	18.0
	Na_2CO_3	2.5	2.5	6.7	10.0
	Na_2SiO_3	12.0	12.5	19.3	33.0
CMS_2	H_2O	1.0	1.0	1.0	1.5
	NaOH	5.0	22.5	76.6	83.0
	Na_2CO_3	3.0	13.0	14.0	23.0
	Na_2SiO_3	20.0	33.3	60.0	83.0

У той же час, для композицій на основі CMS_2 при дегідратації відмічається зростання ступеня кристалохімічної подібності новоутворень, а величина залишкової міцності після випалювання при T=1000° C становить 120%.

З використанням синтетичного скла складу діопсиду отримані композиції для склеювання електроізоляційних матеріалів високої нагрівостійкості, що працюють при змінному струмі технічної частоти (електрична міцність 8...8,11 мВ/м; напруга пробою – 7,7...8,46 кВ; температура пробою 850...950° С). Склади композицій захищені а.с. СРСР 1571021.

Встановлені закономірності формування фазового складу продуктів гідратації та дегідратації в системі «оксид кальцію – оксид магнію – оксид силіцію – лужний компонент» визначили шляхи направленого синтезу цементів спеціального призначення із залученням відходів металургійної та електрохімічної промисловості. Жаростійкі в'яжучі системи, модифіковані добавками магнійсилікатних порід, є перспективними цементами для отримання на їх основі жаро-корозійностійких композитів, наприклад, теплоізоляційних сумішей для виготовлення корозійностійких виробів до дії розплавлених металів, в тому числі алюмінію. Як теплоізоляційний наповнювач використане каолінове волокно, що містить 60…90% волокон діаметром 2…12 мм та 10…40% включень скла. Середня густина отриманого теплоізоляційного матеріалу не перевищує 390 кг/м^3, а міцність при твердінні в нормальних умовах становить 3...4 МПа, коефіцієнт теплопровідності – (7,33...9,52) · 10^{-4} Вт/(м·К). Висока активність в'яжучої речовини забезпечує добре зчеплення каолінових волокон та сприяє підвищенню хімічної стійкості отриманого теплоізоляційного матеріалу при взаємодії з розплавом алюмінію. Залишкова міцність зразків після взаємодії з розплавом алюмінію, температура якого становила 700...1000° С, досягає 93...95%. Металостійкість зразків теплоізоляційних виробів контролювалась за зміною їх маси та діаметра при динамічній взаємодії з розплавом: швидкість зношування за масою не перевищувала 0,4...1 г/(м·с), а за діаметром – 0,01...0,25 м/с, що відповідає вимогам, які висуваються до конструкцій такого типу. Високі експлуатаційні властивості отриманих теплоізоляційних сумішей дозволили використати їх для футерування металопроводу МГД-насосів (а.с.СРСР 1017693).

1.1.5. Система: «оксид кальцію – оксид магнію – оксид алюмінію – оксид силіцію – лужний компонент»

Аналіз отриманої інформації при дослідженні цієї системи свідчить, що характер фаз, які первинно кристалізуються, визначається видом мікрокристалічних включень у складі мелілітового скла. Так, у ранні строки твердіння при гідратації скла $C_2A_{0.25}M_{0.75}S_{1.75}$ із включеннями геленіту спостерігається прискорений синтез лужних гідроалюмосилікатів типу

гмеліниту-жісмондіну, а наявність квазікристалічних включень β-C_2S (скло складу $C_2A_{0.5}M_{0.5}S_{1.5}$) сприяє первинній кристалізації Al-заміщених тоберморитоподібних речовин. У той же час квазікристалічні включення типу меліліту (скло складу $C_2A_{0.75}M_{0.25}S_{1.25}$) не мають істотного впливу на прискорення процесів кристалізації на ранніх стадіях твердіння (табл.1.5).

Таблиця 1.5

Результати фізико-механічних випробувань в'яжучих композицій на основі склоподібних аналогів кальцій-магіній-алюмосилікатного складу

Мінерал	Вода замішування або розчин	Міцність при стиску, МПа, після твердіння в нормальних умовах, діб			
		3	28	90	360
$C_2A_{0.25}M_{0.75}S_{1.75}$	H_2O	1.0	2.5	6.6	8.9
	NaOH	10.0	16.5	43.2	48.0
	Na_2CO_3	15.0	27.3	41.5	44.0
	Na_2SiO_3	44.5	48.9	58.1	63.0
$C_2A_{0.5}M_{0.5}S_{1.5}$	H_2O	6.0	13.5	26.6	34.0
	NaOH	55.0	62.0	126.5	130.0
	Na_2CO_3	40.0	46.0	116.5	120.0
	Na_2SiO_3	45.0	52.5	76.6	98.0
$C_2A_{0.75}M_{0.25}S_{1.25}$	H_2O	1.6	8.3	48.1	54.1
	NaOH	25.2	34.0	51.5	53.0
	Na_2CO_3	2.5	25.7	50.6	67.0
	Na_2SiO_3	62.1	75.5	102.9	114.0

У пізні строки твердіння у складі новоутворень досліджених композицій відмічається поряд з вищенаведеними сполуками кристалізація гідросилікатів магнію, тип яких залежить від співвідношення оксидів Al_2O_3/MgO у вихідному мелілітовому склі. Так при гідратації скла $C_2A_{0.75}M_{0.25}S_{1..25}$ спостерігається утворення лускоподібних пластин тальку, скла $C_2A_{0.5}M_{0.5}S_{1.5}$ – волокнистих агрегатів серпентину та сепіоліту, скла $C_2A_{0.25}M_{0.75}S_{1.75}$ – призматичних кристалів антофіліту, що утворюють агре-

гати волокнистої будови. Наведені вище особливості складу гідратних новоутворень мелілітового скла обумовлюють різні характеристики міцності штучного каменю, що отримується не тільки внаслідок гідратаційного твердіння, але й при твердінні в умовах дії підвищених температур в інтервалі 100...1000° С.

Аналіз наведених даних свідчить, що всі композиції при випалюванні характеризуються коефіцієнтом деструкції більше 1, тобто при нагріванні спостерігається зниження ступеня кристалохімічної подібності новоутворень, що формують структуру штучного каменю. Найменшим коефіцієнтом деструкції, а отже і найбільшою жаростійкістю, відрізняються композиції на основі мелілітового скла $C_2A_{0.25}M_{0.75}S_{1.75}$, склад продуктів твердіння яких представлений змішаними гідроалюмосилікатами кальцію та магнію (ріхтерітом, тремолітом, антофілітом). Найменш жаростійкими є композиції на основі скла ($C_2A_{0.5}M_{0.5}S_{1.5} - C_2A_{0.75}M_{0.25}S_{1.25}$), продукти твердіння якого представлені як лужними гідроалюмосилікатами (жисмондін, гмелініт) так і Al-заміщеним тоберморитом. Дані, що отримані як результати теоретичного аналізу, підтверджуються результатами термомеханічних випробувань вищенаведених композицій. Найбільшою залишковою міцністю (до 70%) відзначаються композиції на основі мелілітового скла $C_2A_{0.25}M_{0.75}S_{1.75}$. Для решти композицій величина залишкової міцності змінюється від 44 до 60%.

Встановлені закономірності впливу хіміко-мінералогічного складу вихідних композицій на склад продуктів гідратації та дегідратації мінеральних в'яжучих систем, а також ступеня кристалохімічної подібності новоутворень на різних стадіях формування штучного каменю, були покладені в основу направленого синтезу жаростійких матеріалів з регульованими фізико-механічними та термомеханічними характеристиками (а.с. СРСР 775070; 1315409; 1418325; 4474120). Отже, використання методів направленого синтезу заданого фазового складу продуктів гідратації та дегідратації у поєднанні з кристалохімічним аналізом новоутворень на різних стадіях твердіння каменю дозволило розробити науковий підхід, що забезпечує отримання широкої гами матеріалів поліфункціонального призначення, зокрема жаростійких та жаро-корозійностійких бетонів, термостійких, електроізоляційних та електропровідних композитів,

захисних та вогнестійких покриттів із залученням у сферу виробництва відходів різних галузей народного господарства.

1.2. Синтез штучного каменю в системах, що містять CaO, BaO, MgO, Al_2O_3, Cr_2O_3

Розвиток нової техніки, який пов'язано з використанням високих температур, вимагає нових, більш ефективних матеріалів, в тому числі вогнетривких цементів і бетонів на їх основі. З цієї точки зору розробка нових складів в'яжучих матеріалів спеціального призначення з комплексом заданих цінних експлуатаційних характеристик: підвищеною міцністю, вогнетривкістю, стійкістю до дії агресивних факторів – є актуальною проблемою, оскільки сприяє розширенню галузей застосування бетонів, торкрет-мас і сухих сумішей, отриманих на основі таких матеріалів.

Вирішити дану проблему можливо шляхом створення шпінельних цементів, мінералогічний склад яких характеризується наявністю алюмомагнезіальної ($MgAl_2O_4$) або хромомагнезіальної ($MgCr_2O_4$) шпінелі, які можна віднести до **низькоосновних важкорозчинних сполук (НВРС)**, а також алюмінатів лужноземельних елементів, які є носіями гідравлічної активності. Шпінельні цементи відносяться до високовогнетривких, швидкотвердіючих та високоміцних в'яжучих речовин.

Для цілеспрямованого синтезу в'яжучих матеріалів спеціального призначення та прогнозування їх найважливіших властивостей необхідно враховувати перевагу протікання твердофазних реакцій в багатокомпонентних системах і стійкість сполук, що утворюються, а також оптимальний режим протікання реакцій. З цієї точки зору найбільш переважним є термодинамічний метод аналізу, оскільки він дозволяє теоретично вирішити вищенаведені завдання шляхом використання порівняно невеликого числа термічних констант, тих, що беруть участь у реакціях сполук, і досить простого математичного апарату.

Термодинамічний метод дослідження дозволяє охоплювати всю сукупність складних явищ, що відбуваються при хімічних взаємодіях і фазових перетвореннях. Термодинаміка займається вивченням рівноваги, залишаючи кінетиці вирішення питань про те, яким шляхом вони досягаються,

з якою швидкістю і яким є механізм процесу. Термодинамічний метод дозволяє визначати енергетичну можливість і напрямок протікання реакцій, супроводжуючі їх теплові зміни, що дозволяють розраховувати теплові баланси процесів, а також перевагу реакцій і стійкість сполук, що утворюються, максимальні рівноважні концентрації продуктів реакцій і граничний їх вихід, шляхи долання небажаних реакцій і усунення побічних продуктів, вибір оптимального режиму протікання реакцій (температури, тиску і концентрації реагуючих речовин).

Для термодинамічного аналізу реакцій необхідно знати лише початковий стан системи та умови, в яких вона знаходиться. Це набагато полегшує оперування термодинамічними уявленнями.

1.2.1. Система: «оксид кальцію – оксид магнію – оксид алюмінію»

Відомості щодо співіснуючих двох- і трифазних комбінацій в інтервалі температур нижче субсолідуса системи CaO-MgO-Al_2O_3 важливі для прогнозування рецептурно-технологічних параметрів синтезу глиноземистих, високоглиноземистих і спеціальних цементів на основі алюмомагнезіальної шпінелі. У довідковій літературі [13] наведена будова системи CaO-MgO-Al_2O_3 по Маджумдару з урахуванням стабільної сполуки $Ca_3MgAl_4O_{10}$, однак тріангуляція системи не представлена. Тріангуляція системи CaO-MgO-Al_2O_3 з урахуванням стабільної сполуки $Ca_3MgAl_4O_{10}$ опублікована пізніше в монографії [14] (рис. 1.1), а в роботі [15] наведена загальна діаграма стану системи. Всі зазначені автори вказують на однозначне існування коноди $CaAl_2O_4$ – $MgAl_2O_4$, що зумовлює співіснування зазначених фаз у складах розроблюваних модифікованих глиноземистих цементів.

1.2.2. Система: «оксид кальцію – оксид барію – оксид алюмінію»

Субсолідусні фазові співвідношення в системі CaO-BaO-Al_2O_3 вивчені Брізі С. і Аппендіно-Монторзі А. [16]. Було знайдено потрійну сполуку $BaCa_2Al_8O_{15}$, яка стабільна до 1450° С та співіснує з твердими розчинами типу $(Ca, Ba)Al_2O_4$, в яких кількість $BaAl_2O_4$ приблизно від 6 до 15 мол. %.

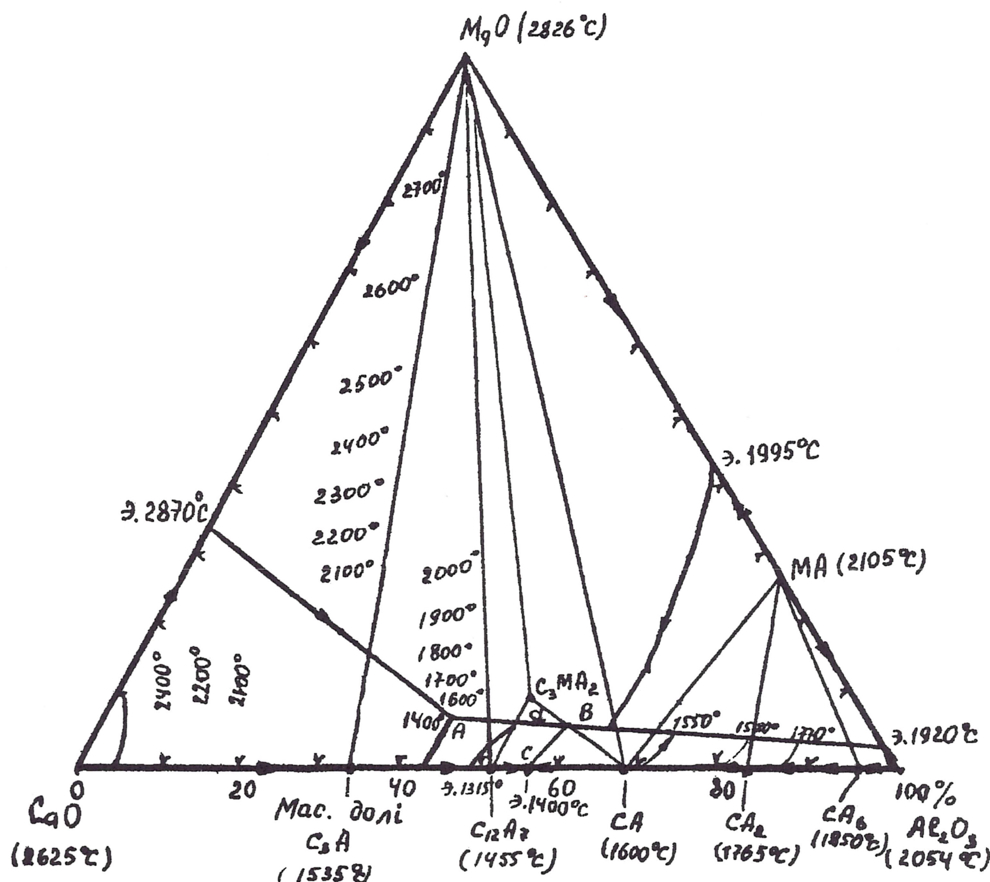


Рис. 1.1. *Тріангуляція системи CaO-MgO-Al_2O_3 з урахуванням стабільної сполуки $Ca_3MgAl_4O_{10}$*

Твердий розчин на основі $Ba_3Al_2O_6$ може містити $Ca_3Al_2O_6$ до 24 мол. %. Тверді розчини між гексаалюмінатом кальцію і гексаалюмінатом барію не знайдені. При 1450° С утворюються тверді розчини на основі $BaAl_2O_4$, які містять до 7-8 мол. % $CaAl_2O_4$. Твердий розчин на основі $Ba_3Al_2O_6$ може містити $Ca_3Al_2O_6$ до 24%. Лапіним В.В. виконано опис потрійної сполуки $CaBaAl_4O_8$, яку не було знайдено Брізі С. і Аппендіно-Монторзі А. Массацца Ф. [17] досліджував субсолідусні фазові рівноваги

при 1400° C (рис. 1.2). Як вказується даними авторами, співіснування фаз $CaAl_2O_4$ і $BaAl_2O_4$ не піддається сумніву, тому можлива розробка складів на основі композицій даного перетину.

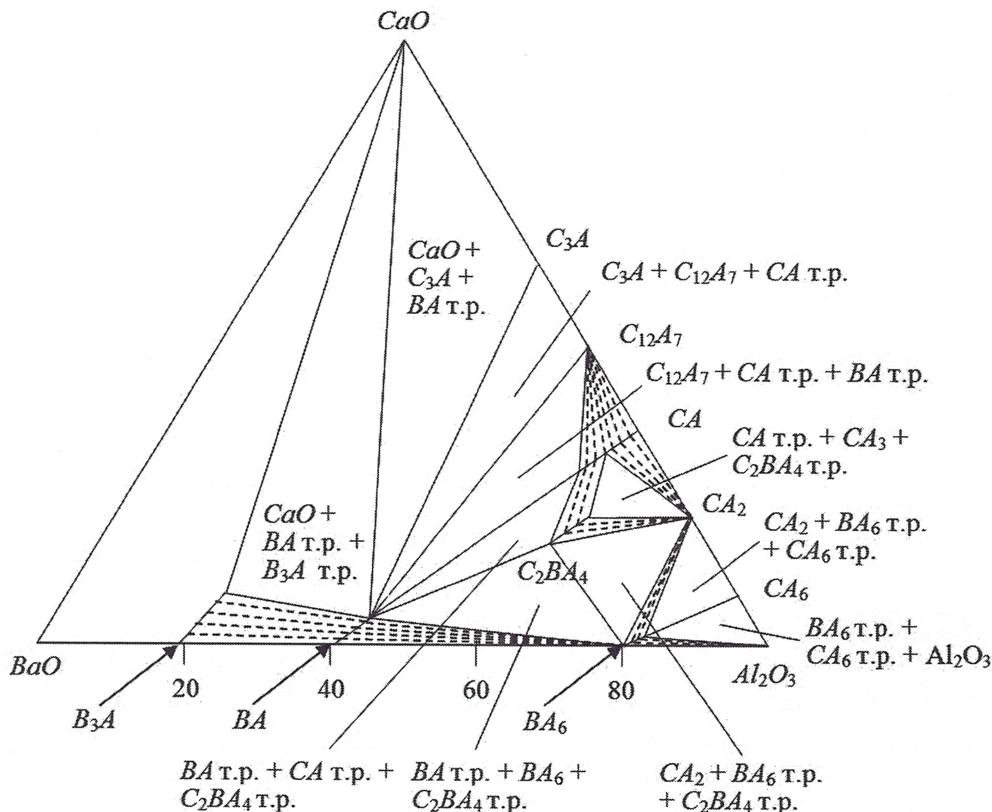


Рис. 1.2. *Субсолідусні фазові рівноваги в системі CaO-BaO-Al_2O_3 при 1400° C (за даними Массаца)*

1.2.3. Система: «оксид магнію – оксид барію – оксид алюмінію»

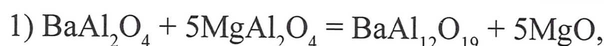
Система MgO-BaO-Al_2O_3 вивчена Геббельсом зі співробітниками [18,19]. Ними вивчені фазові рівноваги при 1800° C у високоглиноземистій області потрійної системи, як показано на рис. 1.3. Вони встановили, що сполука $BaMgAl_{10}O_{17}$ є стабільною в усьому досліджуваному інтервалі

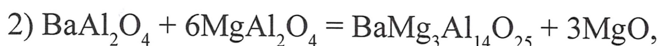
температур. Авторами зазначено, що за своєю кристалографічною структурою (просторова група $P6_3/mmc$) дана сполука аналогічна $BaAl_{12}O_{19}$ і бездефектному β-оксиду алюмінію.

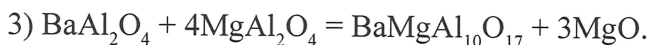
Автори [18] також експериментально довели наявність безперервного ряду твердих розчинів між сполуками $BaMgAl_{10}O_{17}$ і Al_2O_3 при 1800° С. Як видно з рис.1.3, Геббельс зі співробітниками [19] повідомили про іншу стабільну потрійну сполуку із загальною формулою $BaMg_3Al_{14}O_{25}$ з дуже обмеженим діапазоном розчинності. Автори [19-23] встановили, що дана сполука має гексагональну структуру, проміжну між бездефектний типом β-оксиду алюмінію і блоками магнієвої шпінелі (просторова група P6m2), вказано на інконгруентну поведінку плавлення для фази $BaMg_3Al_{14}O_{25}$ при температурі 1945° С.

Рис. 1.3. *Високоглиноземиста область системи: MgO-BaO-Al_2O_3*

Для підтвердження співіснування фаз $BaAl_2O_4$ і $MgAl_2O_4$ був проведений термодинамічний аналіз наступних взаємних реакцій, що описують фазові взаємодії в високоглиноземистій області системи MgO-BaO-Al_2O_3:


1) $BaAl_2O_4 + 5MgAl_2O_4 = BaAl_{12}O_{19} + 5MgO$,


2) $BaAl_2O_4 + 6MgAl_2O_4 = BaMg_3Al_{14}O_{25} + 3MgO$,


3) $BaAl_2O_4 + 4MgAl_2O_4 = BaMgAl_{10}O_{17} + 3MgO$.

Аналіз імовірності співіснування фаз системи MgO-BaO-Al_2O_3 проводився за допомогою розрахунку зміни величини вільної енергії Гіббса від температури відповідних реакцій, що враховує зміну теплоємності сполук від температури. Термодинамічна оцінка енергії Гіббса можливих реакцій проводилася в температурному інтервалі 800...2000К. Результати розрахунків наведено у табл.1.6. Аналіз отриманих результатів вказує на однозначну ймовірність співіснування фаз $BaAl_2O_4$ і $MgAl_2O_4$ у всьому досліджуваному інтервалі температур у високоглиноземистій області трикомпонентної системи MgO-BaO-Al_2O_3, що не суперечить даним, які отримано автором [24].

Таблиця 1.6.

Залежність вільної енергії Гіббса від температури для реакцій (1) – (3)

Температура, К	Величина вільної енергії Гіббса, кДж/моль, для реакції		
	(1)	(2)	(3)
800	87,12	535,73	433,09
900	84,11	530,76	429,81
1000	81,15	525,85	426,51
1100	78,32	521,13	423,30
1200	75,69	516,70	420,24
1300	73,33	512,62	417,37
1400	71,28	508,96	414,77
1500	69,57	505,77	412,47
1600	68,25	503,10	410,49
1700	67,35	500,98	408,87
1800	66,88	499,45	407,64
1900	66,87	498,54	406,80
2000	66,35	498,27	406,40

1.2.4. Система: «оксид магнію – оксид алюмінію – оксид хрому»

Система MgO-Al_2O_3-Cr_2O_3 детально вивчена автором [20], вказується, що потрійні сполуки в системі відсутні, а шпінеліди $MgAl_2O_4$ і $MgCr_2O_4$ утворюють безперервний ряд твердих розчинів. Зазначені розчини не розпадаються в твердому стані до температури 510° С, отже в системі не може існувати потрійної евтектики. Також стверджується, що обидва шпінеліди мають нормальну структуру. Розбиття системи на елементарні трикутники представлено на рис. 1.4. Таким чином, співіснування фаз $MgAl_2O_4$ і $MgCr_2O_4$ не викликає сумнівів. Будова системи CaO-Al_2O_3-Cr_2O_3 ретельно описана автором [20] (рис. 1.5). Вказується, що при високих температурах $CaAl_2O_4$ легко розчиняється в $CaCr_2O_4$, а $CaCr_2O_4$ в $CaAl_2O_4$ – важко. Входження в твердий розчин $CaAl_2O_4$ в $CaCr_2O_4$ викликає невелике зменшення величини елементарного осередку.

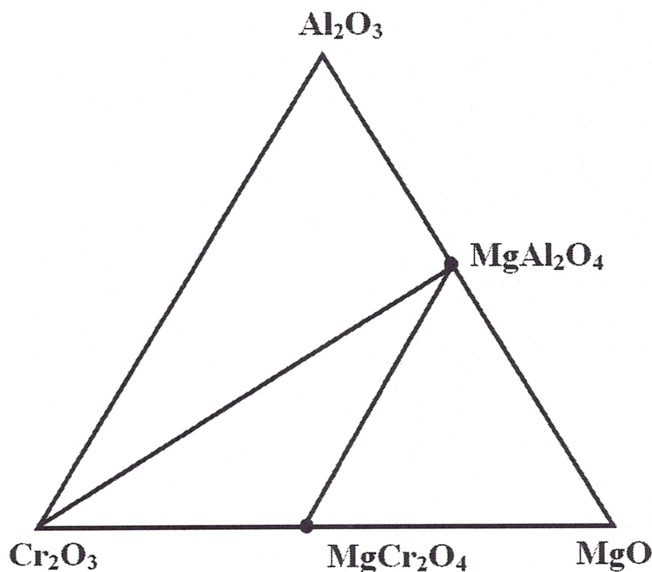


Рис. 1.4. *Будова трикомпонентної системи MgO-Al_2O_3-Cr_2O_3 в області субсолідуса*

1.2.5. Система: «оксид кальцію – оксид алюмінію – оксид хрому

Таким чином, співіснування $CaAl_2O_4$ і $CaCr_2O_4$ є визначеним і характеризується наявністю обмежених твердих розчинів на основі $CaAl_2O_4$.

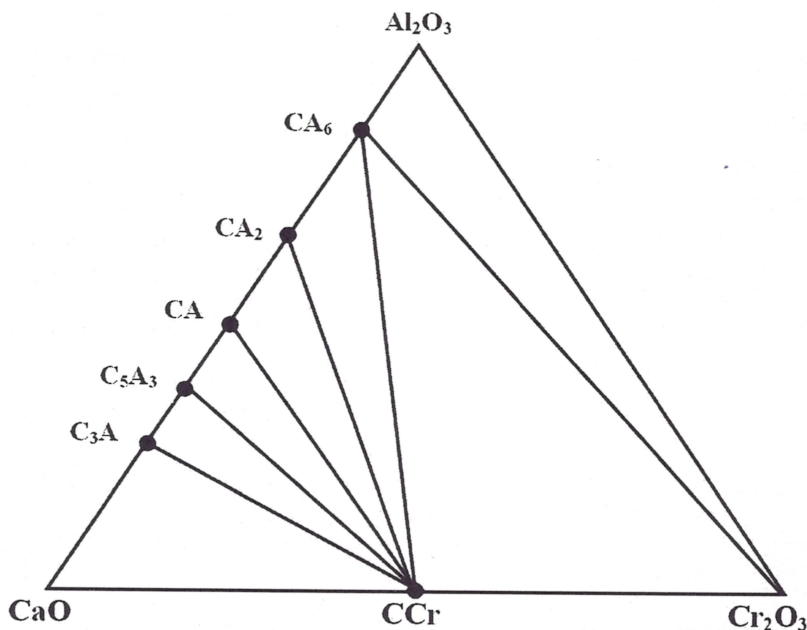
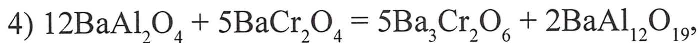
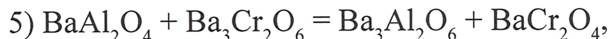


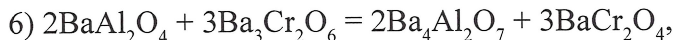
Рис. 1.5. *Будова системи CaO-Al_2O_3-Cr_2O_3 в області субсолідуса*

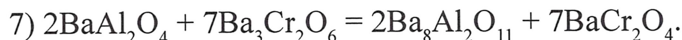
1.2.6. Система: «оксид барію – оксид алюмінію – оксид хрому»

Субсолідусної будови системи BaO-Al_2O_3-Cr_2O_3 в літературних джерелах не виявлено. Дана система відрізняється від аналогічних алюмохромітних систем наявністю двох хромітів барію – $BaCr_2O_4$ і $Ba_3Cr_2O_6$. Тому для перевірки співіснування даних хромітів з моноалюмінату барію $BaAl_2O_4$ був проведений термодинамічний розрахунок наступних взаємних твердофазних реакцій:


4) $12BaAl_2O_4 + 5BaCr_2O_4 = 5Ba_3Cr_2O_6 + 2BaAl_{12}O_{19}$,


5) $BaAl_2O_4 + Ba_3Cr_2O_6 = Ba_3Al_2O_6 + BaCr_2O_4$,


6) $2BaAl_2O_4 + 3Ba_3Cr_2O_6 = 2Ba_4Al_2O_7 + 3BaCr_2O_4$,


7) $2BaAl_2O_4 + 7Ba_3Cr_2O_6 = 2Ba_8Al_2O_{11} + 7BaCr_2O_4$.

Результати розрахунку представлені в табл. 1.7.

Таблиця 1.7.

Залежність вільної енергії Гіббса від температури для реакцій (4) – (7)

Температура, К	Величина вільної енергії Гіббса, кДж/моль, для реакцій			
	(4)	(5)	(6)	(7)
800	580,34	-19,24	215,08	521,48
900	575,57	-19,99	217,56	524,68
1000	570,64	-20,72	220,54	528,87
1100	565,67	-21,39	224,04	534,14
1200	560,72	-21,98	228,11	540,57
1300	555,86	-22,48	232,78	548,21
1400	551,13	-22,87	238,05	557,12
1500	546,58	-23,14	243,95	567,34
1600	542,25	-23,27	250,51	578,91
1700	538,15	-23,26	257,72	591,85
1800	534,32	-23,09	265,62	606,20
1900	530,79	-22,76	274,20	621,98
2000	527,57	-22,05	283,49	639,72

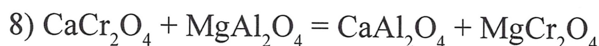
Аналіз отриманих результатів вказує на однозначну термодинамічну перевагу співіснування фаз $BaAl_2O_4$ і $BaCr_2O_4$ за реакцією (4). Негативні значення величини вільної енергії Гіббса для реакції (5) по модулю значно менші, ніж значення величини вільної енергії Гіббса для реакцій (6) і (7), що свідчить про співіснування фаз $BaAl_2O_4$ і $Ba_3Cr_2O_6$ у всьому досліджуваному інтервалі температур. Таким чином, в системі $BaO-Al_2O_3-Cr_2O_3$ термодинамічно підтверджено співіснування гідравлічно активного

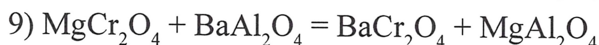
моноалюмінату барію як з монохромітом барію, так і з трибарієвим хромітом.

1.2.7. Сумісність фаз в системах, що містять CaO, BaO, MgO, Al_2O_3, Cr_2O_3 та композиційні матеріали на їх основі

Наведені вище дослідження є обґрунтуванням співіснування гідравлічно активних та інертних шпінельних фаз в модифікованих в'яжучих матеріалах. Однак викликає інтерес можливість співіснування фаз, які є основою цементу зі шпінельними заповнювачами в бетонах.

З цієї точки зору необхідно було розглянути наступні взаємні твердофазні реакції:


8) $CaCr_2O_4 + MgAl_2O_4 = CaAl_2O_4 + MgCr_2O_4$


9) $MgCr_2O_4 + BaAl_2O_4 = BaCr_2O_4 + MgAl_2O_4$

Результати розрахунку представлені в табл. 1.8.

Таблиця 1.8.

Залежність вільної енергії Гіббса від температури для реакцій (8)–(9)

Температура, К	Величина вільної енергії Гіббса, кДж/моль, для реакції	
	(8)	(9)
800	33,49	33,17
900	30,71	33,36
1000	27,96	33,52
1100	25,23	33,62
1200	22,53	33,64
1300	19,85	33,59
1400	17,18	33,40
1500	14,52	33,12
1600	11,87	32,73
1700	9,22	32,20

Продовження таблиці 1.8.

1800	6,57	31,55
1900	3,91	30,75
2000	1,25	29,82

Аналіз отриманих результатів показує, що цементи, які містять у своєму складі алюмінати кальцію в присутності хромітових заповнювачів будуть взаємодіяти з ними, утворюючи алюмомагнезіальну шпінель і хроміти кальцію. Цементи, що містять алюмінат барію, навпаки, не взаємодіють з хромітованими заповнювачами, співіснуючи також з алюмомагнезіальною шпінеллю.

На основі аналітичних досліджень проведено високотемпературний синтез шпінельвмісних цементів у вищезазначених системах та отримані гідравлічні в'яжучі матеріали з низьким водоцементним відношенням (0,16-0,27), які швидко тужавіють та твердіють (міцність після 1 доби складає 25...40 МПа, а після 28 діб твердіння – 50...100 МПа).

Низьке водоцементне відношення пояснюється наступним чином: при взаємодії цементу з водою відбуваються процеси змочування та хемосорбції. Поверхня алюмінатної фази заряджена позитивно [25], на її поверхні утворюються сольватні оболонки та позитивні електричні заряди, між якими виникають сили відштовхування. Атоми поверхні НВРС мають вільні орбіталі, які здатні до донорно-акцепторної взаємодії з молекулами води, що призводить до позитивно зарядженої поверхні НВРС.

Заряди, які забезпечують взаємне відштовхування частинок алюмінатної фази в розчині сконцентровані, між ними виникають сили притягання, тому що на гострих краях цементних зерен товщина сольватної оболонки менша, ніж на інших ділянках поверхні, тому і щільність електростатичного заряду менше, і, як висновок, сила відштовхування менше. У поверхневих іонів НВРС, із-за розірваних валентностей, не дістає іонів O^{-2}, які мають донорні властивості, тому у присутності води відбувається насичення вільних валентностей, за рахунок переходу протонів від H_2O к O^{-2} та утворення гідроксидних іонів на поверхні НВРС. Таким чином, утворюються плівки, які заважають виходу дислокацій на поверхню при

деформуванні і тим самим призводять до зміцнення. У лужних розчинах ці гідроксиди мають здатність до катіонообмінних властивостей з гідроксидами лужноземельних елементів.

Методом атомної адсорбції встановлено, що поверхня НВРС в 4 – 5 разів більш активна із розчину моноалюмінату катіону лужноземельного елемента, ніж комплексні аніони алюмінію за перші 24 години. Цей факт вказує на то, що утворення адгезійних контактів на межі «НВРС – цементуюча фаза» відбувається за рахунок кислотно-основної взаємодії катіонів лужноземельного елемента цементуючої фази та поверхневих шарів OH^- груп НВРС.

Проведено теоретичні та експериментальні дослідження щодо використання шпінельних сполук як заповнювачів та шпинельвмісних цементів у вогнетривких бетонах. Встановлено, що найкращим заповнювачем для кальційалюмінатних цементів є алюмомагнезіальна шпінель, для барійалюмінатних цементів коло шпінельних заповнювачів розширюється за рахунок хромомагнезіальної шпінелі.

Таким чином, у результаті проведених досліджень розроблено теоретичні основи отримання на основі композицій системи (Ca,Ba,Mg) O-Al_2O_3-Cr_2O_3 глиноземистих шпінельвмісних цементів, а також вогнетривких бетонів, де як заповнювач можуть бути застосовані шпінелі.

Література до розділу 1

1. *Круглицкий Н.Н.* Основы физико-химической механики. – К., Вища школа, 1975. – т.1. – 286 с.
2. *Мчедлов-Петросян О.П.* Химия неорганических строительных материалов. – М.: Стройиздат, 1988. – 304 с.
3. *Грушко И.М., Ильин А.Г., Чихладзе Э.Д.* Повышение прочности и выносливости бетона. – К.: Вища школа, 1986. – 149 с.
4. *Тимашев В.В.* Избранные труды. – М.: Стройиздат, 1986. – 424 с.
5. *Jambor I.* Influence of Phase Composition of Hardened Binder Pastes on its

Pore Structure and Strength// In. Pros. Intern. Sympos. On Pore Structure and Properties of Materials. Academia Prague, 1973. – p.D.75–96.

6. *Jambor I., Jarner J.> Marko L.* Vplyv parametrov cementu na porovu srtucturu a vlastivosti cementovych kompositov// Staveb.cas. – 1988. – №36 – 213-232 p.
7. *Kalousek G.L. and Prebus A.F.* Crystal Chemistry of Hydrous Calcium Silicates. III Morphology and other Properties of Tobermorite and Related Phases // J. Amer. Ceram.Soc., 1958. – № 41. – 124–132 p.
8. *Lea F.M.* The Chemistry of Cement and Concrete. – Glasgow: Edward Arnold, 1970. – 727 p.
9. *Ребиндер П.А.* Физико-химическая механика дисперсных структур. – М.: Наука, 1966. – 282 с.
10. *Сычев М.М.* Некоторые аспекты твердения вяжущих веществ// Известия вузов. Неорганические материалы, 1971. – №3. – 391–401 с.
11. *Шпынова Л.Г., Илюхин В.В., Саницкий М.А.* Кристаллохимический аспект гидратационной активности цементных минералов // Изв. АН ССР, Неорганические материалы. – 1985. – 21. – №10. – 1786–1789 с.
12. *Шпынова Л.Г., Чих В.И., Саницкий М.А.* Физико-химические основы формирования структуры цементного камня. – Львов: Вища школа, 1981. – 160 с.
13. Диаграммы состояния систем тугоплавких окислов / *Торопов Н. А., Барзаковский В.П., Лапин В.В. и др.* – Л.: Наука, 1974. – 514 с.
14. *Бережной А. С.* Многокомпонентные щелочные оксидные системы / *Бережной А. С.* – К.: Наукова думка, 1988.– 193 с.
15. Физико-химические системы тугоплавких неметаллических и силикатных материалов / *А.С. Бережной, Я.Н. Питак, А.Д. Пономаренко, Н.П. Соболь.* – К.: УМК ВО, 1992. – 172 с.
16. *Brisi C.* Ricerche sul sistema calce – ossido di barrio – allumina / *C. Brisi, A. Appendino–Montorsi* // Ann.chimica. – V. 52, № 9-10, 1962. – 785–794 p.
17. *Massazza F.* Sulla preparazione di cementanti idraulici a base di alluminati di calcio e bario. Nota I. Esame allo stato solido del sistema CaO-BaO-Al_2O_3 / F. Massazza. // Ann. Chim. – 1963. – V. 53, № 7. – 1002–1017 p.
18. *Gobbels M.* The Aluminium-Rich Part of the System BaO-Al_2O_3-MgO. Part I: Phase Relationships / Gobbels M., Kimura S., Woermann E. //

J. Solid State Chem. – 1998. – V. 136, I. 2. – 253–257 p.

19. *Iyi N.* The Aluminium-Rich Part of the System $BaO-Al_2O_3-MgO$. Part II: Crystal Structure of the beta-Alumina-Related Compound, $Ba_2Mg_6Al_{28}O_{50}$ / *Iyi N., Gobbels M., Kimura S.* // J. Solid State Chem. – 1998. – V. 136, I. 2. – 258–262 p.
20. *Бережной А.С.* Многокомпонентные системы окислов / А.С. Бережной. – К.: Наукова думка, 1970. – 544 с.
21. *Шабанова Г.Н.* Барийсодержащие оксидные системы и вяжущие материалы на их основе / Шабанова Г.Н. – Х.: НТУ «ХПИ», 2006. – 280 с.
22. Термодинамическая база данных соединений типа $RO \cdot Cr_2O_3$ (R – Mg, Ca, Sr, Ba) / *[Корогодская А.Н., Шабанова Г.Н., Ткачева З.И. и др.]* // Збірник наукових праць ВАТ «УкрНДІВогнетривів імені А.С. Бережного». – Харьков: Каравелла, 2007. – № 107. – 147–155 с.
23. *Shukla A.* Development of a Critically Evaluated Thermodynamic Database for the Systems Containing Alkaline-Earth Oxides: Thesis … PhD: Metallurgy / Adarsh Shukla. – Université de Montréal, 2012. – 349 p.
24. *Хессе Ф.* Получение и исследование вяжущих на основе алюминатов щелочноземельных элементов и шпинелей: автореф. дисс. на соискание ученой степени канд. техн. наук: спец. 05.17.11 «Технология силикатных и тугоплавких неметаллических материалов» / Ф. Хессе. – Харьков, 1982. – 19 с.
25. *Сычев М.М.* Некоторые вопросы активации вяжущих систем. / М.М. Сычев // ЖПХ. – 1987. – №5. – 982–992 с.

2. СТРУКТУРОУТВОРЕННЯ ТА ВЛАСТИВОСТІ МІНЕРАЛЬНИХ В'ЯЖУЧИХ РЕЧОВИН І КОМПОЗИЦІЙНИХ МАТЕРІАЛІВ НА ЇХ ОСНОВІ З ПОЗИЦІЙ КОЛОЇДНОЇ ХІМІЇ ТА ФІЗИКО-ХІМІЧНОЇ МЕХАНІКИ ДИСПЕРСНИХ СИСТЕМ

Портландцемент і композиційні матеріали на його основі, у першу чергу бетон і залізобетон, з кінця XIX – початку XX ст. є основними конструкційними матеріалами. В теперішній час їх властивості прискореними темпами удосконалюються, з'являються нові види бетону – самоущільнюючий, високофункціональний, реакційно-порошковий, галузі його застосування продовжують розширюватися. Так, несучі конструкції хмарочосів 1920–1970-х років виключно металеві, тоді як рекордні хмарочоси Азії 1990–2010-х років зведені вже із залізобетону. Можна стверджувати, що технологія бетону в теперішній час переживає науково-технічну революцію завдяки інтенсивному розвитку науки про бетон і подібні йому композиційні матеріали. Бетонознавство є міждисциплінарною галуззю знань, що вивчає процеси твердіння і руйнування в'яжучих матеріалів і бетону з позицій фундаментальних наук. Дехто із видатних вчених навіть у назвах своїх праць підкреслювали їх ґрунтування на фундаментальних науках – фізиці [1], хімії [2–6], фізичній хімії [6–9] і її розділах, переважно термодинамиці [10], математиці [11–13].

Проте такий важливий і дуже плідний розділ фізичної хімії, як колоїдна хімія в бетонознавстві дотепер застосовувався недостатньо ефективно. Лише останніми роками авторами було сформульоване і розв'язане актуальне наукове завдання системного розвитку колоїдної хімії та фізико-хімічної механіки для цементів, бетонів і конструкцій із них [14–18].

2.1. Історичний нарис розвитку колоїдної хімії та фізико-хімічної механіки, зокрема мінеральних в'яжучих речовин і матеріалів на їх основі

Термін «колоїдна хімія» походить від давньогрецького κόλλα – клей [19]. В англомовних країнах замість цієї назви застосовують Interface and colloid science (поверхнева та колоїдна наука), Surface chemistry (поверхнева хімія), Physical chemistry of surfaces (фізична хімія поверхонь) [19]. Її прикладне значення у [20] характеризується так: «Розробляє технології будівельних матеріалів, буріння гірських порід, золь-гель технології. Відіграє фундаментальну роль в нанотехнологіях».

Колоїдна хімія формувалась у XVIII–XIX ст. в результаті накопичення знань про дисперсні системи і матеріали: 1745–1755 – М. В. Ломоносов (Росія) досліджує і застосовує дисперсію металів у склі; 1777 – К. В. Шеєле (Швеція) відкриває явище адсорбції газів вугіллям; 1785 – Т. Є. Ловіц (Росія) відкриває явище адсорбції із розчинів; 1806 – П.- С. Лаплас (Франція) пояснює всмоктування води пористими матеріалами та її підняття ними капілярним тиском; 1808 – Ф. Ф. Рейсс (Росія) відкриває явища електроосмосу та електрофорезу; 1845 – Ф. Сельмі (Італія) встановлює різницю між колоїдними та істинними розчинами; 1853 – Г. Гельмгольц (Німеччина) надає опис подвійного електричного шару ПЕШ; 1857 – М. Фарадей (Велика Британія) – створює дисперсії металів у рідкій фазі. Остаточне формування колоїдної хімії в окрему наукову дисципліну пов'язують з ім'ям Т. Грема, який у 1860-х роках проводить системні дослідження колоїдів, уводить в обіг терміни «колоїд», «золь», «гель», відкриває явище діалізу.

Подальший розвиток колоїдної хімії відбувався так: 1878 – Д. В. Ґіббс (США) розробив термодинаміку поверхневих явищ; 1905 – А. Ейнштейн (Німеччина) надав математичний опис броунівського руху; 1917 – І. Ленгмюр (США) розробив кінетичну теорію адсорбції; 1928 – П.О. Ребіндер (СРСР) відкрив явище адсорбційного зниження міцності; 1938 – Б. В. Дерягін і Л. Д. Ландау (СРСР) і, приблизно у той же час незалежно від них Фервей і Овербек (E.J.W. Verwey, J.Th.G. Overbeek, Нідерланди) розробили теорію стійкості колоїдів ДЛФО; 1940–1950 – П.О. Ребіндер (СРСР) досліджує структуроутворення дисперсій, створює новий розділ колоїдної хімії – фізико-хімічну механіку дисперсних систем.

Колоїдна хімія та фізико-хімічна механіка в будівельному матеріалознавстві, хоча й описово, використовувались з другої половини XIX ст. [4]: 1867 – В. Михаеліс (W. Michaelis, Німеччина) пропонує колоїдно-хімічну теорію твердіння портландцементу, згідно з якою послідовність твердіння така: твердофазова реакція гідратації мінералів цементу (топохімічний механізм гідратації) – колоїдація гідратованих мінералів цементу – коагуляція колоїдних частинок в цементний гель.

1883 – А. Л. Ле-Шательє (H.L. Le Chatelier, Франція) розвиває припущення А. Л. Лавуазьє (A.L. de Lavoisier), висунуте ще у XVIII ст. щодо гіпсу, і пропонує кристалохімічну теорію твердіння портландцементу, згідно з якою послідовність твердіння така: розчинення мінералів цементу – утворення пересиченого відносно продуктів гідратації водного розчину – кристалізація із пересиченого розчину продуктів гідратації (крізьрозчинний механізм гідратації) – механічне переплетення кристалів, яке забезпечує міцність цементного каменю і бетону. Очевидно, Лавуазьє і Ле-Шательє спостерігали дещо подібне рис. 2.1, на якому проглядається послідовне зростання і переплетення кристалів продуктів гідратації в'яжучої речовини.

1923 – О. О. Байков (СРСР) пропонує теорію твердіння портландцементу, згідно з якою послідовність твердіння така: твердофазова реакція гідратації мінералів цементу (топохімічний механізм гідратації) – утворення цементного гелю – перекристалізація гелю з утворенням цементного каменю, що містить гідросилікатний гель і кристалогідрати.

1954 – П. О. Ребіндер розробляє теорію, яку іноді називають теорією гідратаційного структуроутворення та згідно з якою послідовність процесу твердіння така: розчинення мінералів цементу – утворення пересиченого відносно продуктів гідратації водного розчину – утворення із пересиченого розчину гелевих і кристалічних продуктів гідратації (крізьрозчинний механізм гідратації, рис. 2.2) – структуроутворення: утворення коагуляційної структури з коагуляційними контактами – її перехід до конденсаційно-кристалізаційної структури з фазовими контактами (рис. 2.3).

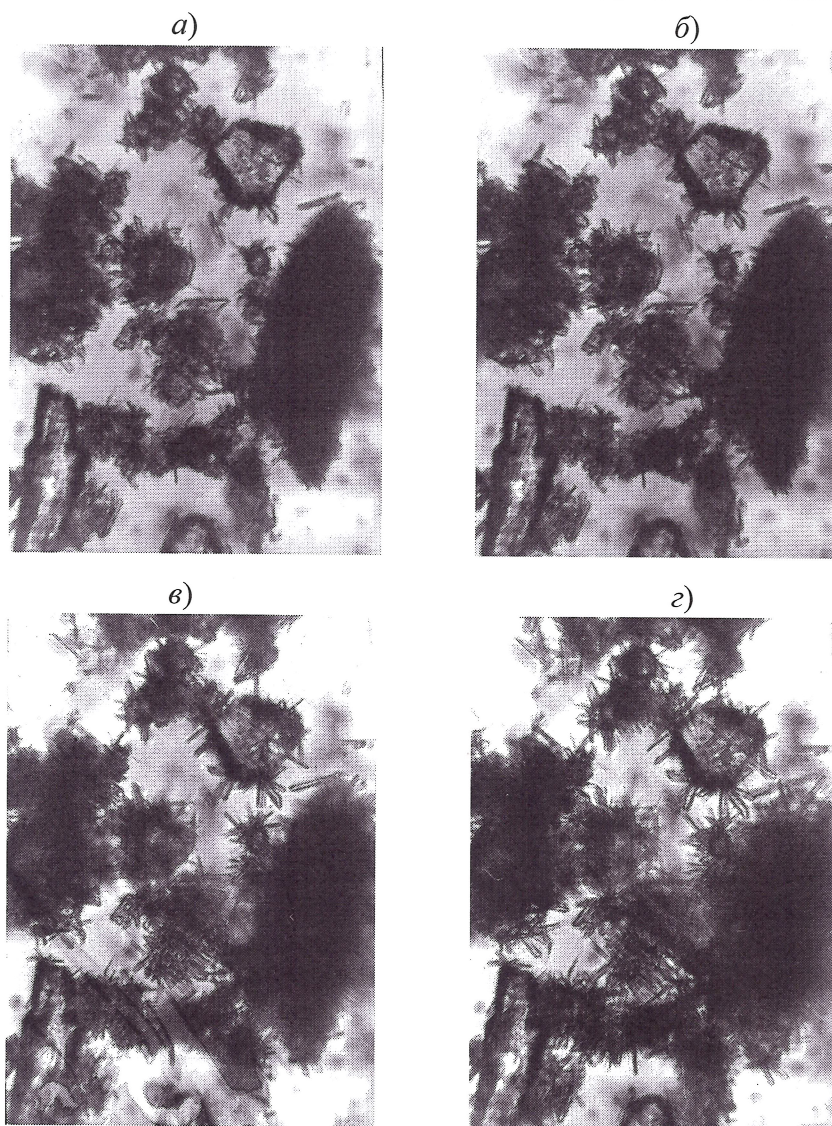


Рис. 2.1. *Мікрофотознімки суміші напівгідрату сульфату кальцію і меленого доменного гранульованого шлаку через 5 (а), 10 (б), 15 (в) і 20 хвилин (г) після замішування водою. Знімки отримані А.А. Плугіним та О.Г. Ольгінським у 1993 році за допомогою мікроскопа МБИ-6 ЛОМО*

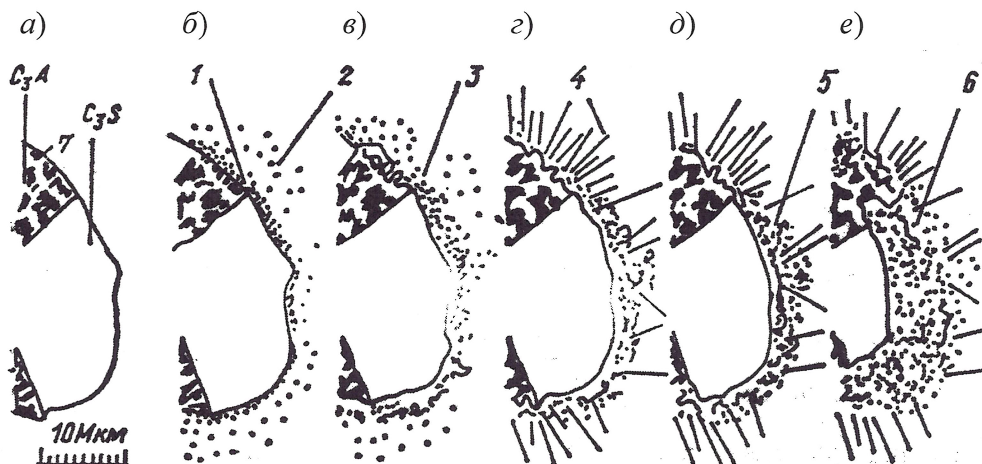


Рис. 2.2. *Схема гідратації за [4; 5] – розчинення частки цементу (7) і утворення гелевих (на схемі у вигляді крапок – 1; 2; 3; 5; 6) і кристалічних (у т.ч. у вигляді голок 4) продуктів гідратації. Послідовно від (а) до (е) об'єм частки цементу зменшується, кількість і загальний об'єм частинок продуктів гідратації – збільшується*

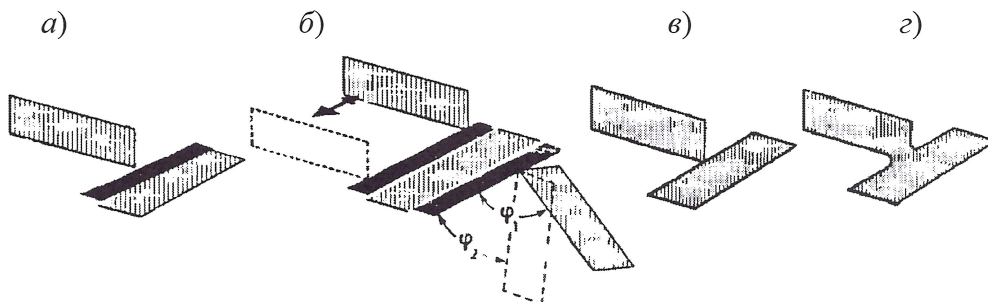


Рис. 2.3. *Схема контактів за Ребіндером [3]: а, б – коагуляційних: через тонкі водні прошарки, які дозволяють частинкам ковзати або обертатись одна відносно одної (б); в – точкових: з локальними хімічними зв'язками між частинками; г – фазових: зі зростанням кристалічної решітки частинок*

Проте у найбільш досконалій і всесвітньо визнаній теорії Ребіндера є недоліки і протиріччя: вона залишилась описовою; утворення суціль-

ного кристалізаційного каркасу в конструкції із бетону вкрай малоймовірне через неможливість зростання кристалів різних мінералів (із чотирьох клінкерних мінералів утворюються десятки продуктів гідратації різної стехіометрії та кристалічної структури) і зростання однакових, проте несприятливо орієнтованих один до одного кристалів.

1989 – А. М. Плугін розробляє електрогетерогенну теорію твердіння портландцементу [14], яка є розвитком теорії Ребіндера з урахуванням електрогетерогенних взаємодій між дисперсними частинками та повністю ґрунтується на кількісних закономірностях фізичної і колоїдної хімії.

2.2. Основні положення колоїдної хімії та фізико-хімічної механіки мінеральних в'яжучих речовин і композиційних матеріалів на їх основі

[15 – 18]:

1. Твердіючі та затверділі неорганічні в'яжучі та композиційні матеріали на їх основі, у т.ч. бетони, є полідисперсними матеріалами, а продукти гідратації в'яжучих – водно-дисперсними системами з дисперсною фазою – частинками продуктів гідратації, дисперсійним середовищем – розчином електроліту.

2. Частинки неорганічної дисперсної фази у водно-дисперсних системах мають поверхневий заряд і електроповерхневий потенціал.

3. Між різнойменно зарядженими частинками дисперсної фази у твердіючих неорганічних в'яжучих і композиційних матеріалах на їх основі виникають електрогетерогенні контакти, які визначають їх міцність (колоїдно-хімічна теорія міцності й водостійкості).

4. Поверхневий заряд та електроповерхневий потенціал дисперсної фази впливають на процес фільтрації в капілярно-пористих матеріалах (безнапірна водопроникність бетону).

5. Поверхневий заряд і електроповерхневий потенціал дисперсної фази впливають на процес дифузії в капілярно-пористих матеріалах, зокрема, на проникнення агресивних речовин у бетон і винесення із нього продуктів корозії. Дифузія визначає швидкість корозії і термін служби бетонних і залізобетонних конструкцій.

6. Характер полідисперсної структури бетону визначає фізичні та фізико-механічні властивості бетону, в особливості його безнапірну водопроникність і понаднормативну довготривалу повзучість.

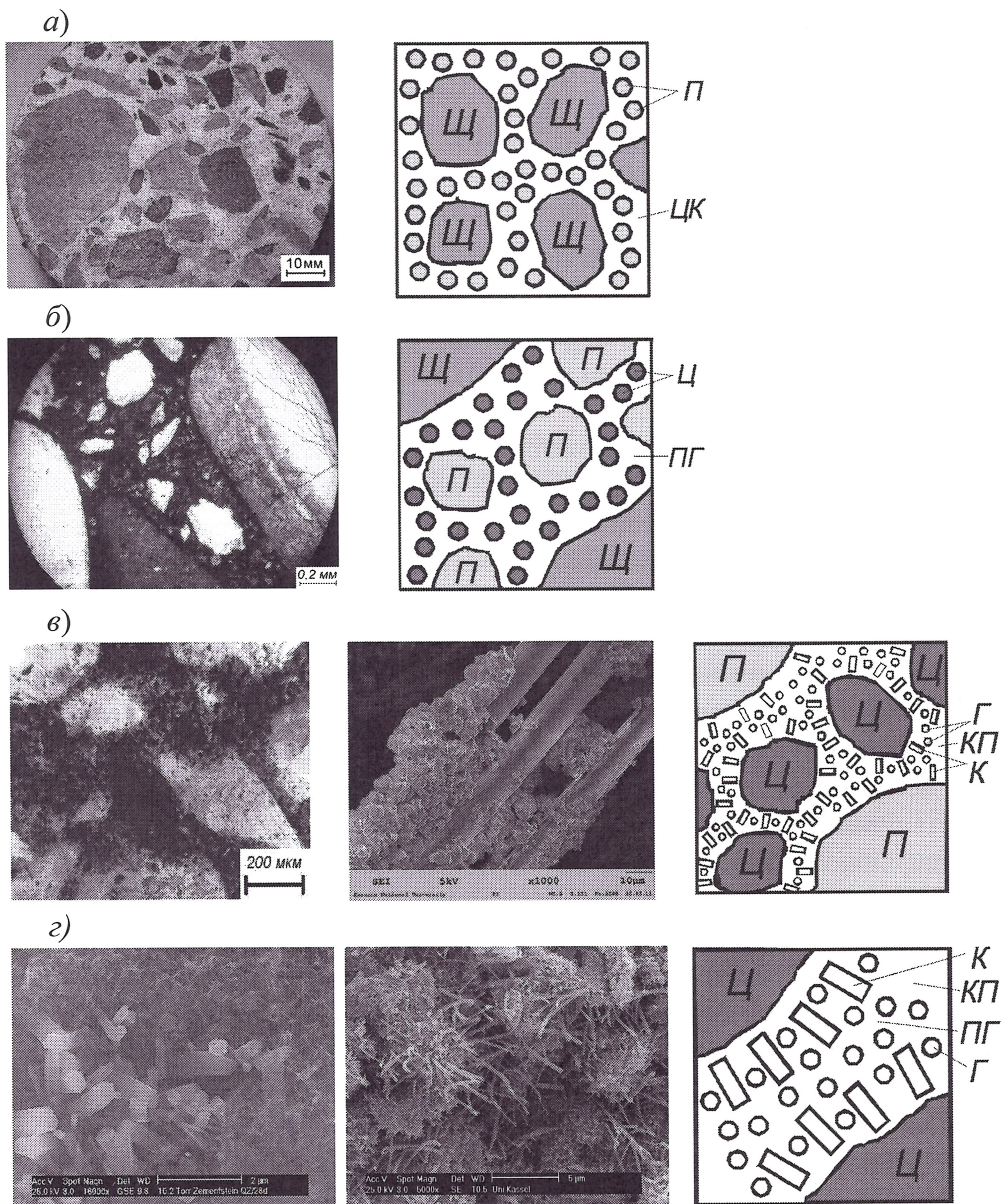
7. Понаднормативна довготривала повзучість цементного бетону визначає понаднормативні деформації довгомірних і тонкостінних залізобетонних конструкцій із них.

З цих положень 1–3 є основоположними, інші – похідні від них.

2.3. Неорганічні в'яжучі речовини і композиційні матеріали на їх основі як дисперсні системи

На рис. 2.4 наведені мікроскопічні та електронно-мікроскопічні знімки, які підтверджують, що цементний камінь і композиційні матеріали на його основі, у т.ч. бетони, є полідисперсними матеріалами (розмір частинок гідросилікатів кальцію – десятки нанометрів, зерен крупного заповнювача – десятки міліметрів). Це надає можливість розглядати їх структуру як багаторівневу (рис. 2.4, табл. 2.1). Таке уявлення дозволило для ефективного керування структурою та властивостями композиційних матеріалів застосовувати структурні характеристики кожного рівня – коефіцієнти розсунення зерен крупного та дрібного заповнювача α і μ, водоцементне відношення В/Ц та співвідношення між кількістю гелевих та кристалічних продуктів гідратації (Г/К), забезпечуючи їх певні оптимальні значення.

Із рис. 2.4, *в–д* видно, що продукти гідратації цементу є водно-дисперсною системою з дисперсною фазою – частинками продуктів гідратації, дисперсійним середовищем – розчином електроліту (насиченим розчином $Ca(OH)_2$, причому гідросилікатний гель (рис. 2.4, *д*) відповідає колоїдному ступеню дисперсності, що значною мірою визначає властивості цементного каменю і композиційних матеріалів на його основі.


а)
10мм
Щ
Щ
Щ
Щ
П
ЦК
б)
0,2 мм
Щ
П
П
П
П
Щ
Ц
ПГ
в)
200 мкм
П
Ц
Ц
Ц
Ц
П
Г
КП
К
г)
Ц
Ц
К
КП
ПГ
Г

д)

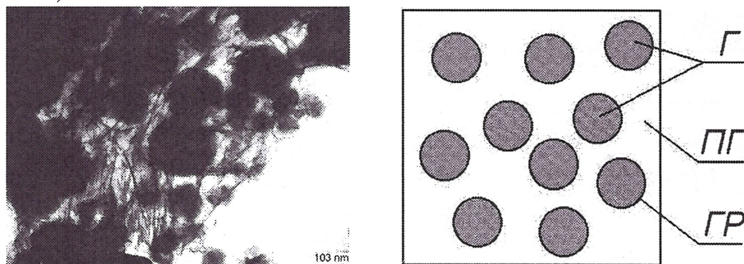


Рис. 2.4. *Знімки і схеми будови цементного каменю і композиційних матеріалів на його основі, у т.ч. бетону:*

а) – бетон (зріз керна) – макроструктура;

б) – розчинова частина бетону (зріз керна, бінокулярний мікроскоп) – мезоструктура;

в) – цементний камінь (прозорий шліф, світловий мікроскоп, А. А. Плугін, О. Г. Ольгінський), у т.ч. армований волокнами (праворуч, СЕМ, Т. О. Костюк, М. Г. Салія) – мікроструктура;

г) – продукти гідратації цементу (відколи цементного каменю, СЕМ: І. Харченко, А. Панченко, J. Stark, H.-B. Fischer; R. Krelaus, M. Schmidt, M. Gehrke, B. Middendorf) – субмікроструктура;

д) – гідросилікатний гель (СЕМ, S. Wild, R. Trettin) – колоїдна структура;

КП – капілярні пори;

ПГ – пори гелю;

ГР – межі розподілу фаз;

інші позначення – у табл.2.1

Таблиця 2.1

Характеристики рівнів структури цементного каменю і бетону як композиційного матеріалу

Рівень структури	Структуроутворюючі елементи СЕ		Матриця		Структурні характеристики рівня
	Найменування	Розміри	Найменування	Частинки матриці ЧМ	
Макро	Зерна крупного наповнювача Щ	понад 5 мм	Цементно-піщаний розчин	*П*	Коефіцієнт розсунення зерен щебеню розчином α
Мезо	Зерна дрібного наповнювача П	0,14–5 мм	Цементне тісто – цементний камінь *ЦК*	*Ц*	Коефіцієнт розсунення зерен піску цементним тістом μ
Мікро	Частинки цементу Ц та мінеральних добавок, волокна	10–140 мкм	Продукти гідратації цементу *ПГ*	*К*	Водоцементне відношення *В/Ц*
Суб-мікро*	Кристало-гідрати К	200–600 нм	Гідросилікатний гель	*Г*	Співвідношення між гелевими і кристалічними продуктами гідратації
Колоїдний*	Частинки (глобули) гідросилікатного гелю Г	до 100 нм	Дисперсійне середовище – розчин електроліту	–	–

* субмікро та колоїдний рівні відповідають нанорівню структури

2.4. Поверхневий заряд та електроповерхневий потенціал частинок неорганічної дисперсної фази у водно-дисперсних системах

Ці показники обумовлені наявністю подвійного електричного шару ПЕШ на межі розподілу фаз (рис. 2.5). Основні рівняння, що визначають електроповерхневий потенціал частинок неорганічної дисперсної фази у водно-дисперсних системах [14; 15]:

$$\psi^0 = E^0 + \Delta\psi^0; \quad (2.1)$$

$$\psi^0 = 9{,}04\frac{n^{2/3}}{r^2} - \frac{14{,}39}{r}; \quad (2.2)$$

$$\psi^0_{XYZ} = -\frac{x\psi^0_X + y\psi^0_Y + z\psi^0_Z}{x+y+z}; \quad (2.3)$$

$$\psi^0_p = \psi^0 - 0{,}059\,pH, \quad (2.4)$$

де ψ^0 – абсолютний електроповерхневий потенціал простої речовини, В;

E_0 – стандартний електродний потенціал простої речовини (хімічного елементу), В;

$\Delta\psi^0$ – поправка, що враховує перехід від стандартного електродного до електроповерхневого потенціалу, В;

n – кількість електронів у зовнішній s або p орбіталі атома;

r – атомний радіус (для атомів, що утворюють аніони (N, O, F, S, Cl, Br, I), – іонний радіус), м;

ψ^0_{XYZ} – абсолютний електроповерхневий потенціал складної речовини (хімічної сполуки) $X_xY_yZ_z$, де x, y, z – стехіометричні коефіцієнти елементів X, Y, Z;

ψ^0_X, ψ^0_Y, ψ^0_Z – абсолютні електроповерхневі потенціали елементів X, Y, Z;
ψ^0_p – рівноважний електроповерхневий потенціал простої або складної речовини (близький до ψ_1 на рис. 2.5), В.

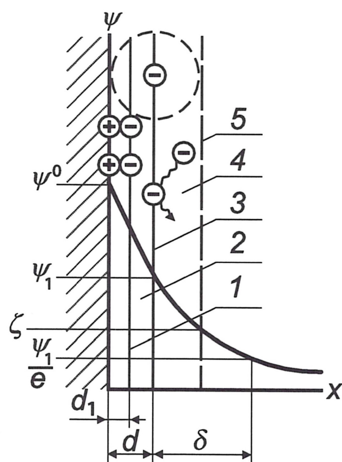


Рис. 2.5. *Схема будови подвійного електричного шару на межі розподілу «неорганічна тверда дисперсна фаза – рідинне дисперсійне середовище (водний розчин)» і розподілу потенціалу в ньому: ψ^0 – електроповерхневий потенціал (абсолютний); ψ_1 – потенціал на межі щільної і дифузної частин ПЕШ (рівноважний); ζ – електрокінетичний потенціал; δ – товщина дифузної частини ПЕШ; 1 – внутрішня площина Гельмгольца; 2 – щільна частина ПЕШ; 3 – зовнішня площина Гельмгольца; 4 – дифузна частина ПЕШ; 5 – площина ковзання*

Визначені електрохімічним розрахунково-експериментальним методом за (2.1) і енергетичним розрахунковим методом за (2.2) абсолютні електроповерхневі потенціали елементів наведені у табл.2.2 і на рис. 2.6. Абсолютні та рівноважні електроповерхневі потенціали структурних складових мінеральних в'яжучих та композиційних матеріалів на їх основі наведені у табл. 2.3: портландцементу – у рядках 1–10; гіпсових в'яжучих – 11; лужних в'яжучих – 12–15; заповнювачів – 16–18; мінеральних волокон – 19–21. Рівноважні потенціали визначені для вказаних систем величин pH.

Таблиця 2.2.

Абсолютні електроповерхневі потенціали $\psi_{еп}^0$ деяких простих речовин

Елемент	*K*	*Ca*	*Na*	*Mg*	*Al*	*Fe*	*S*	*Si*	*C*	*H*	*O*	*Cl*
$\psi_{еп}^0$, В	–4,25	–4,2	– 4,04	–3,69	–2,99	–1,77	–1,41	–1,23	–1,108	–1,2	1,44	3,36

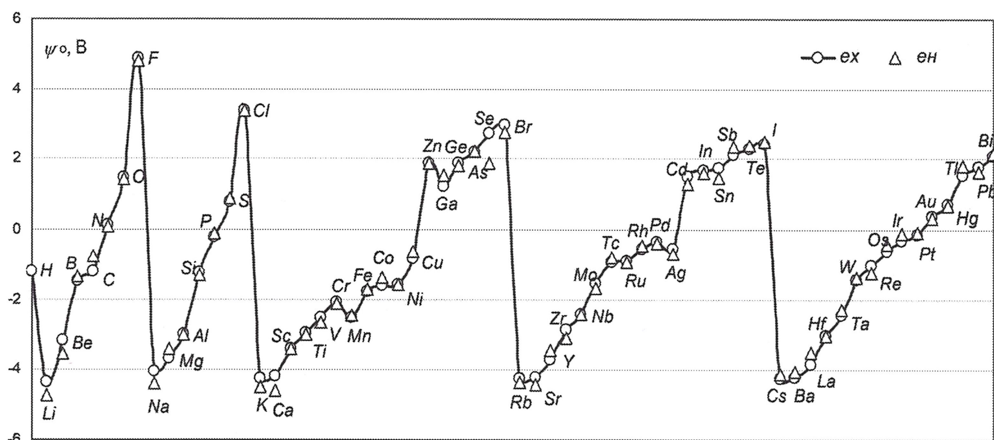


Рис. 2.6. *Потенціали простих речовин ψ^0, визначені електрохімічним (ех) та енергетичним методами (ен)*

Таблиця 2.3.

Електроповерхневі потенціали структурних складових мінеральних в'яжучих та композиційних матеріалів на їх основі

№	Найменування	Потенціал, В		pH для ψ^0_p
		ψ^0	ψ^0_p	
1	Аліт C_3S	+0,74	–0,03	12
2	Беліт C_2S	+0,55	–0,16	«
3	Трикальцієвий алюмінат C_3A	+0,90	+0,20	«
4	Портландцемент $0{,}6C_3S \times 0{,}2C_2S \times 0{,}06C_3A \times 0{,}14C_4AF$	+0,71	–0,04	«
5	Портландит $Ca(OH)_2$	+1,24	+0,53	«
6	Високоосновні гідросилікати кальцію C_2SH	+0,59	–0,11	«
7	Низькоосновні гідросилікати кальцію CSH	+0,29	–0,37	«

Продовження таблиці 2.3.

8	Гідроалюмінат кальцію C_3AH_6	+0,92	+0,21	«
9	Етрингіт $C_3A{\times}3CaSO_4{\times}H_{32}$	+0,90	+0,19	«
10	Гідросульфоалюмінат кальцію $C_3A{\times}CaSO_4{\times}H_{19}$	+1,24	+0,53	«
11	Гіпс $CaSO_4{\times}2H_2O$	+0,49	+0,01	8
12	Кремнекислота $SiO_2{\times}2H_2O$	+0,02	–0,38	7
13	Анальцим $Na_2O{\times}Al_2O_3{\times}4SiO_2{\times}4H_2O$	+0,15	–0,25	«
14	Натроліт $Na_2O{\times}Al_2O_3{\times}3SiO_2{\times}2H_2O$	+0,21	–0,20	«
15	Шабазит $CaO{\times}Al_2O_3{\times}4SiO_2{\times}6{,}5H_2O$	+0,12	–0,26	«
16	Кварц SiO_2	–0,55	–1,26	12
17	Граніт	–0,07	–0,78	«
18	Кальцит $CaCO_3$	+1,26	+0,55	«
19	Будівельне скло (скловолокно) $Na_2O{\times}CaO{\times}6SiO_2$	+0,22	–0,50	«
20	Лугостійке скловолокно $0{,}14Na_2O{\times}0{,}6SiO_2{\times}0{,}2ZrO_2$	+0,02	–0,68	«
21	Базальтове волокно $0{,}09CaO{\times}0{,}06MgO{\times}0{,}53SiO_2{\times}0{,}16Al_2O_3{\times}0{,}12Fe_2O_3$	–0,10	–0,84	«
22	Невивітрений хризотил $Mg_6[Si_4O_{10}](OH)_8$ (бруситовий шар $Mg_6(OH)_8$)	+0,92	+0,22	«
23	Вивітрений хризотил $Mg_6[Si_4O_{10}](OH)_8$ (кремній-кисневий шар Si_4O_{10})	–0,68	–1,41	«

Знаки і величини потенціалів підтверджені різними незалежними методами, наприклад, оригінальним методом сепарації порошків у високовольтному електричному полі. Цей метод реалізується за допомогою приладу, наведеного на рис. 2.7. Згідно з цим визначається розподіл (гістограма, диференційна крива) частинок порошку за величинами напруженості електричного поля, при яких вони були перенесені до верхнього електрода 4.

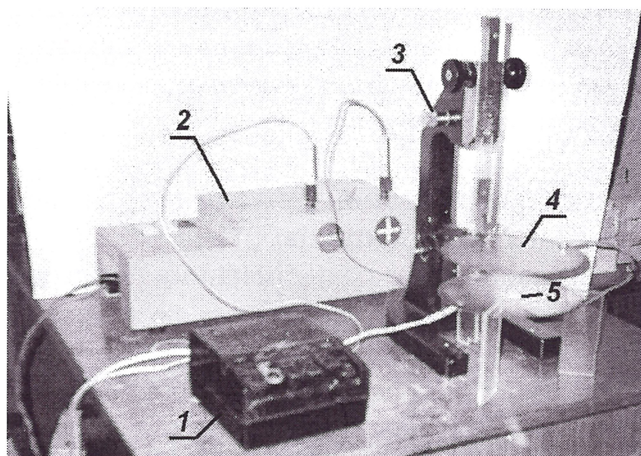


Рис. 2.7. *Прилад для дослідження електроповерхневих властивостей дисперсних матеріалів в електричному полі: 1 – блок живлення; 2 – перетворювач напружень; 3 – штатив зі шкалою переміщень; 4 – електроди; 5 – предметне скло з навантаженням досліджуваного дисперсного матеріалу*

Густину поверхневого заряду q та електроповерхневий потенціал ψ^0 визначають за величинами напруженості електричного поля E, В/м і радіусу частинок R, м, при яких відмічалось максимальне перенесення:

$$q = \pm\frac{2\sigma\pi R}{4\pi E R^2} = \pm\frac{\sigma}{2ER}, \text{ Кл/м}^2;\ \psi_0 = \frac{4\pi d' q}{\varepsilon\varepsilon_0}, \text{ В/м}, \quad (2.5)$$

де «+» відповідає негативному потенціалу на верхньому електроді, а «–» – позитивному;

σ – поверхневий натяг на межі розподілу вода – повітря, 0,072 Н/м;

d' – відстань між потенціалвизначальними іонами і протиіонами у ПЕШ, м;

ε – діелектрична проникність повітря, ≈1;

ε_0 – електрична стала, $8{,}85\times10^{-12}$ Ф/м.

2.5. Електрогетерогенні й електрогомогенні контакти між частинками дисперсної фази у твердіючих мінеральних в'яжучих і композиційних матеріалах на їх основі. Колоїдно-хімічна теорія міцності та водостійкості

У водно-дисперсних системах між твердими частками неорганічної дисперсної фази можливе утворення таких контактів:

- коагуляційних контактів між частинками з однойменними поверхневими зарядами при невисокій концентрації електроліту – електрогомогенних контактів, які є слабкими і в основному визначають тиксотропні властивості сумішей і невисоку міцність та водостійкість таких повітряних в'яжучих, як повітряне вапно, гіпс (концентрація порового електроліту близько 0,02 моль/л);

- контактів між частинками з однойменними поверхневими зарядами при високій концентрації електроліту – концентраційних електрогомогенних контактів, що мають високу міцність, але втрачають її при розбавленні порового електроліту, тобто водонасиченні, і визначають високу міцність, але не забезпечують водостійкість таких замішуваних розчинами електролітів повітряних в'яжучих, як магнезіальні або силікатні на основі рідинного скла (концентрація порового електроліту – 1,7–27 моль/л);

- контактів між частинками з різнойменними поверхневими зарядами – електрогетерогенних контактів (ЕГК), що забезпечують високу міцність гідравлічних силікатних, алюмінатних, лужних цементів.

Із рис. 2.1, 2.2, 2.4 видно, що в структурі продуктів гідратації портландцементу, спочатку коагуляційній, потім конденсаційно-кристалізаційній, наявні як частинки кристалогідратів – портландиту, гідросульфоалюмінатів та гідроалюмінатів кальцію, що мають позитивний поверхневий заряд, так і частинки гідросилікатного гелю, що мають негативний поверхневий заряд (табл. 2.3, рис. 2.4). Між ними утворюються як ЕГК, так і електрогомогенні контакти (рис. 2.8). Аналогічні контакти утворюються між частинками продуктів гідратації і частинками цементу, мінеральних добавок, зернами заповнювачів. З цих контактів саме ЕГК мають високі міцність та водостійкість, оскільки в них і молекулярна, і електростатич-

на складові взаємодії є притягуючими, відсутні сили, що перешкоджають притяганню, крім останнього мономолекулярного шару води, і саме вони на відміну від досить локальних кристалізаційних контактів здатні забезпечити просторову міцну структуру продуктів гідратації по всій конструкції із бетону і, відповідно, міцність бетону.

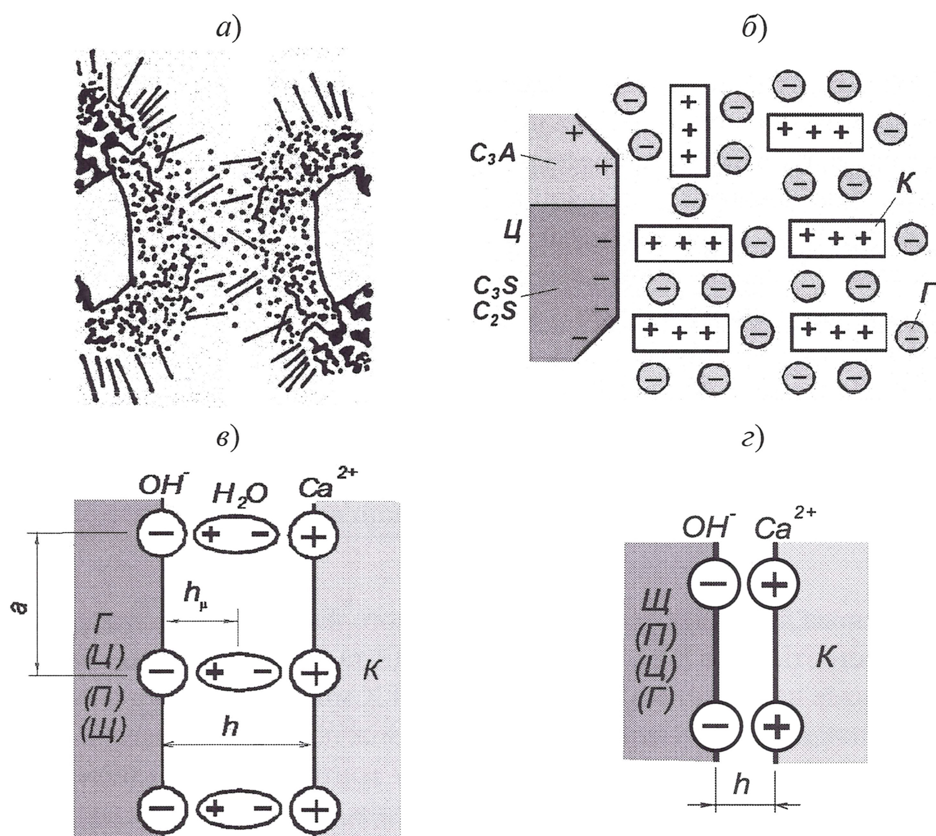


Рис. 2.8. *Схема електрогетерогенних контактів між частинками продуктів гідратації, цементу, заповнювачів: а, б – загальна схема контакту між неповністю гідратованими частинками цементу (мінеральних добавок) через продукти гідратації; в – електрогетерогенний контакт ЕГК через мономолекулярний водний прошарок; г – ЕГК при повному витісненні води із прошарку (позначення, як на рис. 2.4)*

Основна гіпотеза щодо формування міцності й водостійкості штучного каменю мінеральних в'яжучих і композиційних матеріалів на їх основі полягає у створенні *структури з максимальною кількістю ЕГК за рахунок оптимального співвідношення продуктів гідратації з позитивним (кристалогідратів) і негативним (гідросилікатного гелю) поверхневим зарядами (сумарний заряд системи прагне до нуля).*

На моделі структури (рис. 2.8) ґрунтується колоїдно-хімічна теорія міцності цементного каменю і бетону. Одиничним елементом міцності є парний контакт між протилежними потенціалвизначальними іонами кристалогідрату (Ca^{2+}) і гідросилікатного гелю (цементу, мінеральних добавок, заповнювачів), що здійснюється через дипольну молекулу води (рис. 2.8, *в*). Сила взаємодії в такому контакті визначається відомим законом Кулона та рівнянням взаємодії між зарядом і дипольним моментом, що з нього витікає. Згідно з теорією міцності дисперсних систем Ребіндера – Щукіна [21], міцність цементного каменю при розтягу $R_t^{цк}$, Па може бути визначена як добуток міцності ЕГК між поверхнями дисперсних частинок $R_t^{егк}$, Па і поверхневої долі ЕГК у перерізі цементного каменю $\gamma_s^{егк}$:

$$R_t^{цк} = R_t^{егк} \times \gamma_s^{егк}. \quad (2.6)$$

Поверхнева доля ЕГК у перерізі цементного каменю $\gamma_s^{егк}$ залежить від його пористості, отже В/Ц, ступеня гідратації та ін. і в найсприятливому випадку може наближатись до 1. Міцність ЕГК між поверхнями дисперсних частинок $R_t^{егк}$ є добутком сили взаємодії між потенціалвизначальними іонами в одиничному електрогетерогенному контакті $P_{егк}$, Н і поверхневої концентрації потенціалвизначальних іонів на дисперсній частинці (кристалогідраті) n^0, 1/м^2:

$$R_t^{егк} = P_{егк} \times n^0 = [\text{Н} \times 1/\text{м}^2 = \text{Па}], \quad (2.7)$$

Сила парної взаємодії між потенціалвизначальними іонами в ЕГК $P_{егк}$, згідно з рис. 2.9 *б,* складається із іон-іонної взаємодії (притяжіння) між потенціалвизначальними іонами та іон-дипольної взаємодії між

потенціалвизначальним іоном дисперсної частинки (кристалогідрату) і полярною молекулою води, через мономолекулярний шар якої взаємодіють частинки. Поверхнева концентрація потенціалвизначальних іонів на дисперсній частинці n^0 визначається, виходячи із будови ПЕШ (рис. 2.5):

$$n^0 = \frac{\varepsilon_1 \varepsilon_0 (\psi_p^0)^+}{4\pi d_1 z^+ e}, \tag{2.8}$$

де ε_1 – діелектрична проникність щільної частини ПЕШ; ε_0 – електрична стала; ψ_p^0 – рівноважний електроповерхневий потенціал; d_1 – товщина щільної частини ПЕШ (рис. 2.5); z^+ – валентність (заряд) потенціалвизначального іона кристалогідрату; *е* – елементарний заряд.

В результаті подальших перетворень (2.6–2.8) з деталізацією схем рис. 2.4, 2.8, *б*, *в* [15] було встановлено величину $R_t^{егк}$ для ЕГК між кристалогідратом $Ca(OH)_2$ і негативно зарядженими поверхнями гідросилікатного гелю, мінеральних добавок або заповнювачів – $1{,}4 \times 10^6$ Па, а також виведено рівняння міцності цементного каменю на розтяг $R_t^{цк}$ (міцність на стиск можна прийняти рівною $R^{цк} \approx 10R_t^{цк}$):

$$R_t^{цк} = 18{,}9 AБ\alpha^ч \times \frac{(Ц/В)^2}{0{,}29Ц/В + 3{,}1} \quad \text{при } В/Ц \geq 0{,}23; \tag{2.9}$$

$$R_t^{цк} = 360{,}5 AБ\alpha^ч \times \frac{1}{1{,}82Ц/В - 3{,}1} \quad \text{при } В/Ц < 0{,}23, \tag{2.10}$$

де *А*, *Б* – частка максимально можливої кількості кристалогідратів і гідросилікатного гелю відповідно до маси цементу, яка залежить від мінерального складу цементу, для бездобавочного портландцементу $A \approx 0{,}57$, $Б \approx 0{,}65$; $\alpha^ч$ – ступінь гідратації цементу; *Ц*/*В* – цементно-водне відношення.

Адекватність цих рівнянь підтверджується збігом з експериментальними даними (рис. 2.9). Аналіз рівнянь показує, що міцність цементного каменю залежить від *В*/*Ц*, долі максимально можливої кількості крис-

талогідратів і гідросилікатного гелю від маси цементу, зокрема, їх добутку *АБ*, ступеня гідратації цементу $\alpha^{ч}$. Отримана розрахунковим шляхом залежність *АБ* = *f*(*А*/*Б*) (при *Б* = 1,22−*А*) наведена на рис. 2.10, з якого видно, що максимальне значення добутку *АБ*, а отже міцність, спостерігається при *А*/*Б* ≈ 1.

На рис. 2.11, 2.12 наведена залежність міцності штучного каменю силікатних і алюмінатних в'яжучих відповідно до співвідношення кількості кристалогідратних і гелевих продуктів їх гідратації *К*/*Г*. Як видно із рис. 2.11 і 2.12, ця залежність має екстремальний характер з максимумом для силікатних в'яжучих 0,9−1, для алюмінатних − 0,15−0,2.

Ці основні первинні положення колоїдної хімії та фізико-хімічної механіки мінеральних в'яжучих речовин та композиційних матеріалів на їх основі, рівняння електроповерхневого потенціалу дисперсної фази, міцності ЕГК і цементного каменю дозволяють ефективно керувати властивостями бетону і композиційних матеріалів на основі мінеральних в'яжучих речовин.

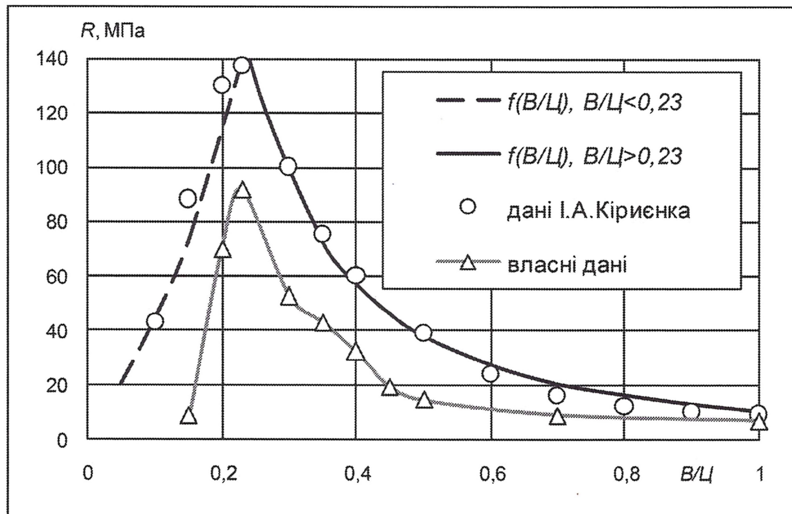


Рис. 2.9. *Залежність міцності цементного каменю на стиск від В/Ц: розрахункових значень R = f(В/Ц) за (2.9), (2.10) при А = 0,57, Б = 0,65,* $\alpha^{ч}$ *= 0,5 і експериментальних значень*

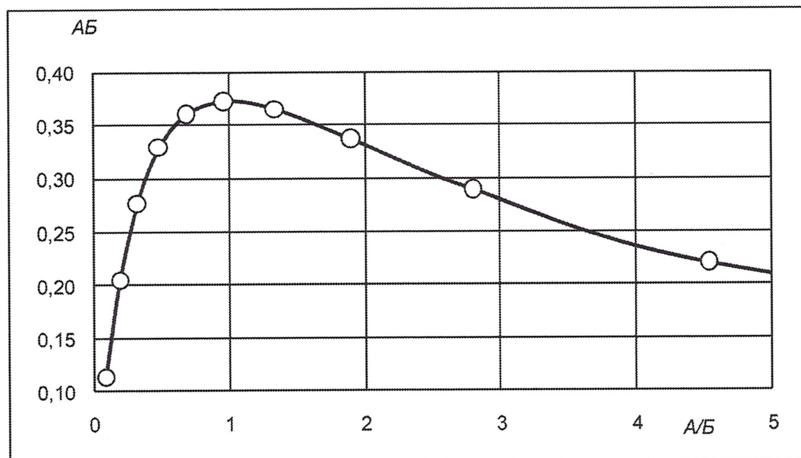


Рис. 2.10. *Залежність добутку масових часток від кількості кристалогідратних і гелевих продуктів цементу АБ від їх відношення А/Б*

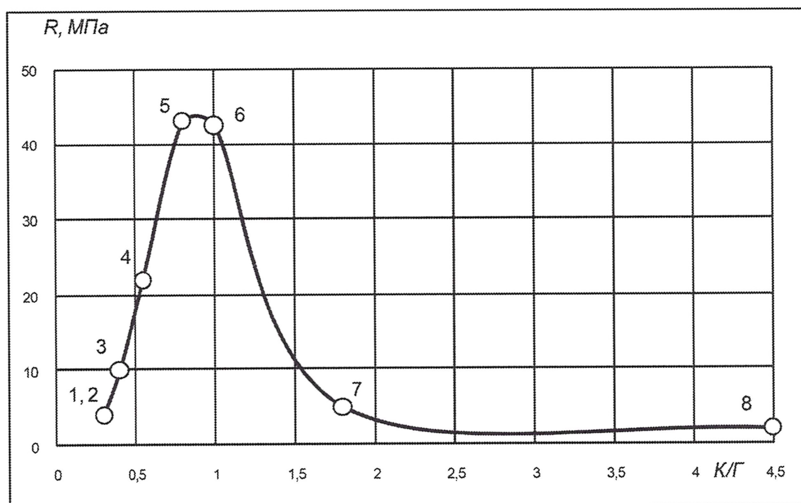


Рис. 2.11. *Залежність міцності на стиск R від масового відношення кількості кристалогідратів до гідросилікатного гелю К/Г для штучного каменю із силікатних в'яжучих: 1 – романцементу; 2 – C_2S; 3 – $0,25C_3S + 0,75C_2S$; 4 – $0,5C_3S + 0,5C_2S$; 5 – $0,75C_3S + 0,25C_2S$; 6 – C_3S; 7 – гідравлічного вапна; 8 – повітряного вапна*

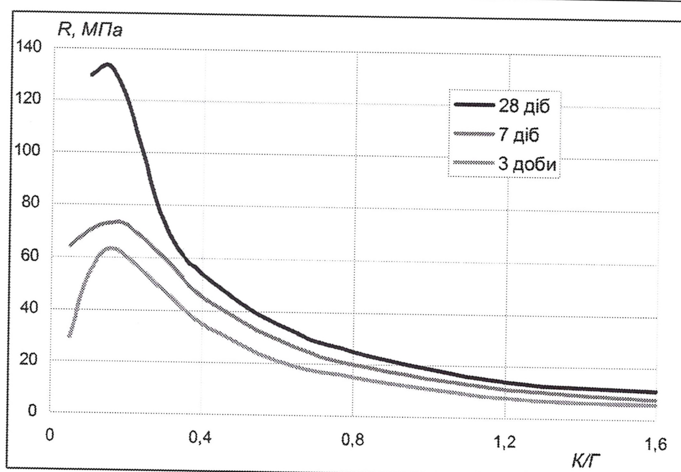


Рис. 2.12. *Залежність міцності штучного каменю із алюмінатів кальцію різної основності від співвідношення за масою позитивно заряджених кристалогідратів* C_3AH_8 *і негативно зарядженого гелю гідроксиду алюмінію* $Al(OH)_3$ *(К/Г – відношення кристалічних фаз до гелевидних), побудована за даними [9]*

2.6. Безнапірна водопроникність композиційних матеріалів на основі мінеральних в'яжучих речовин

Безнапірна водопроникність (безнапірна фільтрація) – рух води в капілярно-пористому матеріалі, зокрема бетоні, під дією не тільки відомих гідростатичного тиску (згідно з законом фільтрації Дарсі) або капілярного підняття, а суми зовнішнього гідростатичного p_h і внутрішніх тисків [15; 2.22]. При зіткненні води з поверхнею сухого або вологого бетону починається її проникнення в нього під спільною дією вказаних тисків. Спочатку проникнення відбувається інтенсивно, потім, по мірі водонасичення бетону, уповільнюється до встановлення стаціонарного потоку. Дослідити цей процес дозволяють аналіз роботи однобічно або частково обводнених конструкцій, наприклад, обробки тунелів у обводнених ґрунтах, а також нескладні пристосування і досліди, які моделюють цю роботу (рис. 2.13).

На рис. 2.13, *г* стаціонарному потоку відповідає права пряма ділянка інтегральної залежності кількості поглиненої води від часу (після 20 діб).

Величина безнапірної водопроникності бетону $W_{бв}$ може бути визначена за цією ділянкою таким чином:

$$W_{бв} = \frac{1}{dS} \times \frac{dV}{d\tau} = \left[\frac{1}{м^2} \times \frac{м^3}{с} = \frac{м}{с} \right], \qquad (2.11)$$

де $dV/d\tau$ – об'єм поглиненої за одиницю часу води на прямій ділянці інтегральної залежності $V = f(\tau)$; dS – площа входження потоку води в бетон.

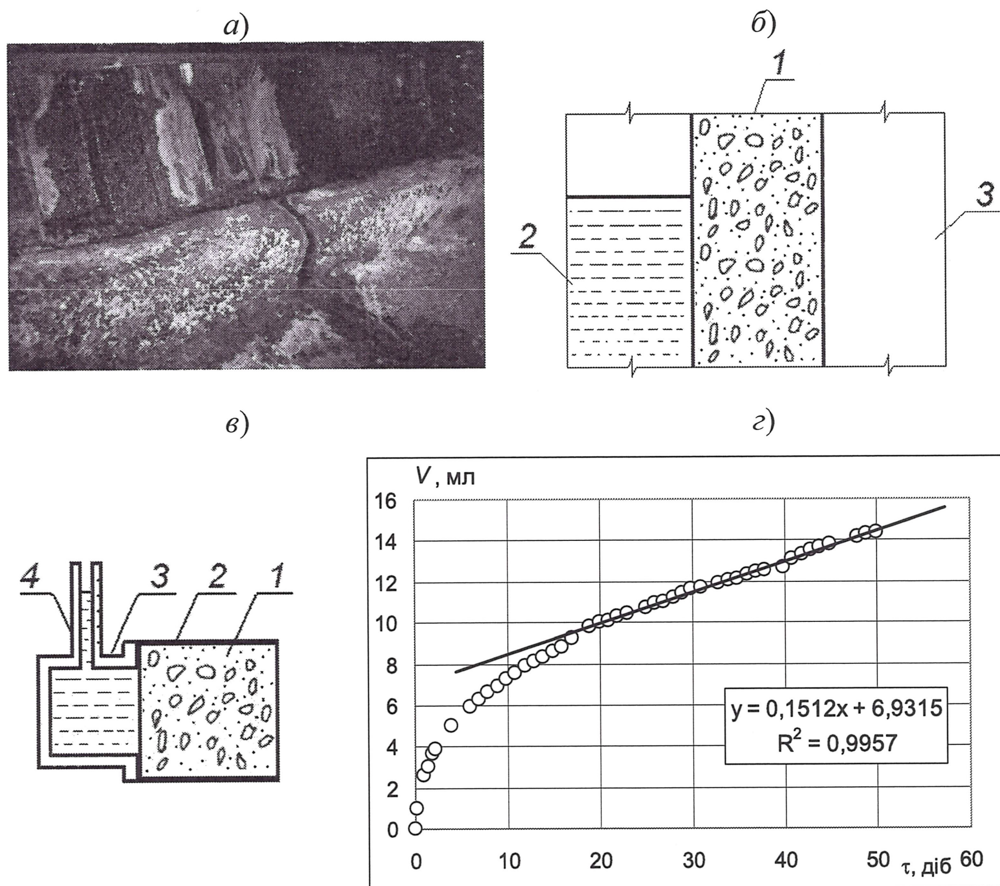


Рис. 2.13. *Дослідження безнапірної водопроникності бетону W2: а – патьоки і висоли на поверхні бетону обробки тунелю метрополітену, розташо-*

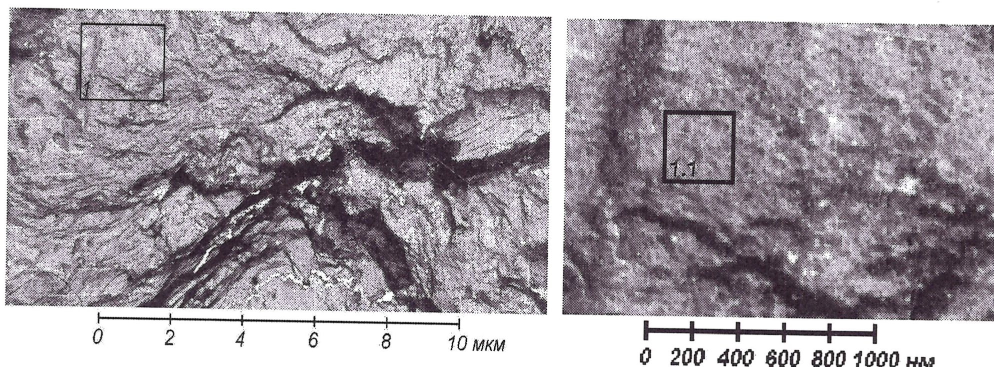
ваного в обводнених ґрунтах; б – модель умов, при яких відбувається безнапірна фільтрація (водопроникність) крізь конструкцію із бетону: 1 – конструкція; 2 – вода у ґрунті, водоймищі та ін.; 3 – повітряне середовище; в – пристосування для дослідження безнапірної водопроникності: 1 – зразок бетону; 2 – водонепроникне покриття; 3 – чарунка з водою; 4 – вимірювальна трубка; г – експериментальна крива безнапірної водопроникності (водопоглинання) – інтегральна залежність кількості поглиненої зразком бетону води V від часу τ.

Для бетону *W*2 (рис.2.13, *г*) безнапірна водопроникність складе

$$W_{бв} = \frac{1}{S} \times \frac{dV}{d\tau} \times 1{,}157 \times 10^{-7} = \frac{0{,}1512}{50} \times 1{,}157 \times 10^{-7} = 3{,}5 \times 10^{-10} \text{ м/с},$$

де S =50 см²; $dV/d\tau$ – у мл/добу; 1,057×10⁻⁷ – коефіцієнт перерахунку см/добу у м/с.

Потік крізь бетон і цементний камінь визначається переважно гідросилікатним гелем ГСГ цементного каменю як складової найбільшої дисперсності. Аналіз електронно-мікроскопічних знімків, наведених на рис. 2.4, *д* і 2.14 дозволив встановити, що гідросилікатний гель складається із глобул розміром близько 25 нм, утворених із окремих частинок різної форми розміром близько 5 нм.



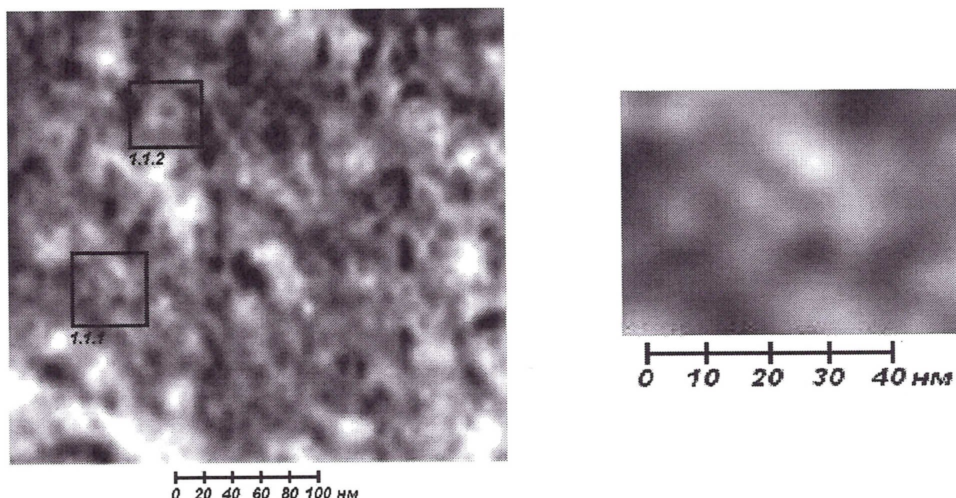


Рис. 2.14. *Продукти гідратації портландцементу. Електронно-мікроскопічний знімок (ПЕМ) вугільної репліки з відколу з послідовно збільшеними фрагментами поверхні гідросилікатного гелю [15]*

Стаціонарний потік встановлюється за умови, що суми зовнішнього тиску p_h і внутрішніх тисків, які спричиняють фільтрацію – осмотичного $p_{ос}$, капілярно-осмотичного $p_{ко}$, капілярного підняття $p_{кп}$, електрокапілярного $p_{ек}$ та перешкоджають їй – внутрішнього тертя (в'язкісного опору) $p_{тр}$, потенціалу течії $p_{пт}$, дорівнюють нулю. Рівняння стаціонарного потоку безнапірної водопроникності має вигляд [15; 22]:

$$p_h + p_{ос} + p_{ко} + p_{кп} + p_{ек} - p_{тр} - p_{пт} = 0, \quad (2.12)$$

де внутрішні тиски визначаються виразами:

$$p_{ос} = \Delta cRT = RT\frac{\varepsilon\varepsilon_0\psi_p^0}{2\pi d_1 rF}; \quad (2.13)$$

$$p_{ко} = \frac{\varepsilon\varepsilon_0\zeta\psi_p^0\delta}{r(1-d/r)^2}; \quad (2.14)$$

$$p_{кп} = \frac{2\sigma}{r}\cos\theta; \qquad (2.15)$$

$$p_{ек} = \frac{c\psi_p^0}{2} = \frac{\varepsilon\varepsilon_0(\psi_p^0)^2 d_1}{\delta_{ac}\pi r^2}; \qquad (2.16)$$

$$p_{тр} = \frac{2l\eta V}{r\delta_{дc}}; \qquad (2.17)$$

$$p_{nm} = \frac{\varepsilon^2\varepsilon_0^2\psi_p^0\zeta p}{4\pi^2 dr\eta\chi}; \qquad (2.18)$$

Δc – різниця концентрацій електроліту у воді й поровому електроліті цементного каменю бетону (в подвійних електричних шарах ПЕШ на межі розподілу фаз); R – універсальна газова стала, 8,31 Дж/К×моль; T – абсолютна температура, К; ε – діелектрична проникність середовища (вакууму між контактуючими потенціалвизначальними іонами ПВІ і протиіонами у ПЕШ), 1; ε_0 – електрична стала, $8{,}81\times10^{-12}$ Ф/м; ψ^0_p – рівноважний електроповерхневий потенціал стінок капілярів, В; d_1 – товщина щільної частини ПЕШ (відстань між ПВІ і ПІ), м; r – радіус капілярів, м; F – число Фарадея, $9{,}65\times10^4$ Кл/моль; ζ – електрокінетичний потенціал стінок капілярів, В; δ, $\delta_{дc}$ – товщина дифузної частини ПЕШ, м; d – розмір частинок, що складають стінку капіляру в цементному камені, м; σ – поверхневий натяг межі розподілу «вода – повітря», 0,073 Н/м (при 20° С); θ – крайовий кут змочування стінок капіляру; c – концентрація електроліту; l – довжина капіляру; η – в'язкість води, 0,001 Па×с; V – потік (витрата) води в капілярі, м^3/год; P – гідростатичний тиск, Па; χ – питома електропровідність мембрани (обводненого цементного каменю), 1/Ом×м.

Підставляючи (2.13–2.18) у (2.12), отримаємо:

$$p_h + RT\frac{\varepsilon\varepsilon_0\psi_p^0}{2\pi d_1 rF} + \frac{\varepsilon\varepsilon_0\zeta\psi_p^0\delta}{r\cdot(1-d/r)^2} + \frac{2\sigma}{R}\cos\theta + \frac{\varepsilon\varepsilon_0(\psi_p^0)^2 d_1}{\delta_{ac}\pi r^2} = \frac{2l\eta V}{r\delta_{ac}} + \frac{\varepsilon^2\varepsilon_0^2\psi_p^0\zeta p}{4\pi^2 dr\eta\chi}, \qquad (2.19)$$

При незначному зовнішньому тиску і достатньо щільному цементному камені можна прийняти $p_h = 0$ і $p_{пт} = 0$, при цьому водопроникність стає безнапірною та її режиму відповідають рівняння:

$$p_{ос} + p_{ко} + p_{кп} + p_{ек} - p_{тр} = 0, \qquad (2.20)$$

$$RT\frac{\varepsilon\varepsilon_0\psi_p^0}{2\pi d_1 rF} + \frac{\varepsilon\varepsilon_0\zeta\psi_p^0\delta}{r\cdot(1-d/r)^2} + \frac{2\sigma}{R}\cos\theta + \frac{\varepsilon\varepsilon_0(\psi_p^0)^2 d_1}{\delta_{ac}\pi r^2} - \frac{2l\eta V}{r\delta_{ac}} = 0. \qquad (2.21)$$

У результаті багаторазово виконаних досліджень, таких як вказано на рис. 2.13, *г*, встановлено, що характерну криву безнапірної водопроникності цементного каменю можна уявити такою, що складається із чотирьох розділених зламами ділянок, дві останні з яких практично лінійні (рис. 2.15, дві перші ділянки показані лінійними умовно).

Під час контакту води з поверхнею бетону її проникнення здійснюється під дією вказаних складових внутрішнього тиску таким чином, що кут нахилу кривої на першій ділянці є максимальним і на кожній з наступних ділянок зменшується (рис. 2.15, *а*). Електрокапілярний тиск $p_{ек}$, тиск капілярного підняття $p_{кп}$ і капілярного осмосу $p_{ко}$ діють лише в період водонасичення зразка водою і, відповідно, визначають 1, 2 і 3 ділянки графіку безнапірної водопроникності, а осмотичний $p_{ос}$ – при проходженні (фільтрації) води крізь зразок. Швидкість $dV/d\tau$ постійна, якщо потік є стаціонарним.

Електрокапілярний тиск $p_{ек}$ є результатом проявлення електрокапілярного ефекту, який виявляється у сухому зразку і обумовлений утворенням ПЕШ на стінках капілярів і латеральним (бічним) відштовхуванням протиіонів у ньому. Це латеральне відштовхування просуває поверхневі шари води всередину капілярів, формуючи відповідний електрокапілярний потік води (рис. 2.15, *б*). Дія $p_{ек}$ припиняється при повному змочуванні водою стінок капілярів з утворенням ПЕШ із зовнішнього боку зразка (рис. 2.15, *в*).

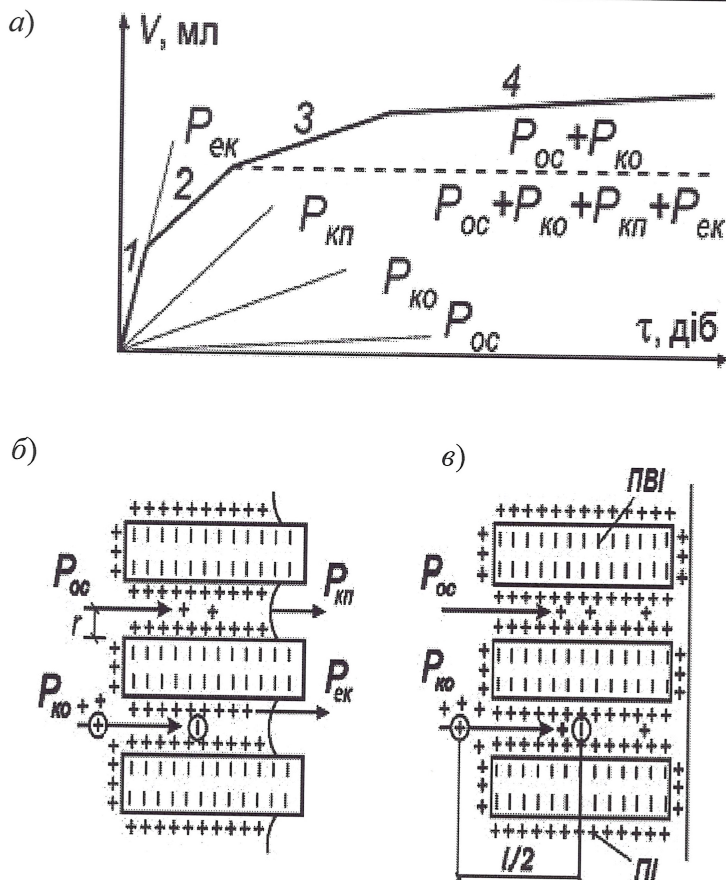


Рис. 2.15. *Безнапірна водопроникність цементного каменю або бетону: а – загальний вигляд кривої водопоглинання – інтегральної залежності від часу τ кількості поглиненої води зразком бетону V; б, в – схеми утворення внутрішніх тисків*

Тиск капілярного підняття $p_{кп}$ діє на межі меніску води з повітрям і також зникає при водонасиченні зразка. При цьому у (2.15) $\theta \to 90°$, $\cos\theta \to 0$.

Тиск капілярного осмосу $p_{ко}$ проявляється за рахунок поляризації ПЕШ при їх розбавленні водою, що поступає у бетон, зміни концентрації протиіонів і виникнення різниці потенціалів вздовж капілярів. Внесок цієї

складової найбільш вагомий при проходженні води крізь пористу структуру контактуючих глобул гелю. При повному насиченні водою глобул концентрація протиіонів ПЕШ і різниця потенціалів вздовж капілярів практично зникають, а тиск $p_{кп}$ і відповідний потік води стають незначними.

Осмотичний тиск $p_{ос}$, обумовлений різницею концентрацій електроліту Δc у воді, що поступає у зразок, і воді, що заповнює пустоти гідросилікатного гелю. При цьому вода, що заповнює пустоти, розчиняє електроліт у них, знижуючи відповідним чином його концентрацію Δc. В найбільшому ступені розчинення відбувається в пустотах між глобулами. При середньому радіусі частинок гелю $r^{г} = 5$ нм, а глобул гелю $r^{гл} = 25$ нм, кількість води в пустотах між глобулами у 125 раз більше, ніж у пустотах між частинками, що складають ці глобули, а ступінь розчинення ще більший. У зв'язку з цим різниця концентрації електроліту в пустотах між глобулами $\Delta c^{гл}$ і осмотичний тиск всередині глобул $p_{ос} = \Delta c^{гл} RT$ одразу після насичення зразка водою стають незначними порівняно з відповідними величинами в пустотах між глобулами. Вода спочатку поступає крізь невеликі за розмірами пустоти в глобулах гелю, збільшуючи переріз потоку з високою концентрацією електроліту в ньому, а потім крізь пустоти між глобулами гелю з набагато більшими розмірами, різко знижуючи в них концентрацію електроліту. Отже, після насичення зразка проявляється осмотичний потік води крізь пустоти у глобулах гелю, а осмотичний потік води крізь пустоти між глобулами практично не проявляється (3 ділянка рис. 2.15, *б*).

З урахуванням викладеного, механізм безнапірної водопроникності (фільтрації) полягає у встановленні стаціонарного потоку рідини крізь капілярно-пористу систему цементного каменю під дією сил осмотичного тиску води $p_{ос}$ і сил тертя води о стінки капілярів. В результаті подальших перетворень рівняння (2.21) отримано залежність безнапірної водопроникності бетону $W_{бв}$ від $В/Ц$, ступеня гідратації цементу $\alpha^{ц}$ та ін. [15]:

$$W_{бв} = \frac{p_{ос} Пус^{цк} \delta_{ас} \cdot \left(\frac{1}{\rho^{ц}} + \frac{1}{\rho^{в}} \cdot \frac{В}{Ц} \right)}{\eta l_{ф} \alpha^{ц} \gamma^{г} s^{г}}, \quad (2.22)$$

де $Пус^{цк}$ – пустотність цементного каменю:

$$Пус^{чк} = \frac{\alpha^{ч}\gamma^{г}\delta_{ас}}{\rho^{в}\cdot\left(\frac{1}{\rho^{ч}}+\frac{1}{\rho^{в}}\cdot\frac{В}{Ц}\right)\times\left(\frac{r^{гл}}{3}+\delta_{ас}\right)}; \quad (2.23)$$

$\delta_{ас}$ – товщина адсорбційного шару води:

$$\delta_{ас} = \frac{В/Ц - В_{хз}/Ц}{\rho^{в}\alpha^{ч}\gamma^{г}s^{г}}, \quad (2.24)$$

$В_{хз}/Ц$ – відношення кількості хімічно зв'язаної води до кількості цементу; $\gamma^{г}$ – частка гелю в цементному камені.

Результати розрахунків за (2.22–2.24) наведені у табл.2.4.

Таблиця 2.4

Результати розрахунку безнапірної водопроникності цементного каменю

Показник	Од. вимір.	Величина при *В/Ц*		
		0,4	0,26	0,23
$\delta_{ас}^{ис}$	нм	3,5	1,78	1,42
$Пус^{чк}$		0,071	0,052	0,045
$W_{бв}^{дп}$	м/с	$4{,}36\times10^{-10}$	$2{,}29\times10^{-10}$	$1{,}66\times10^{-10}$

Як бачимо, розрахункові величини $W_{бв}$ близькі до експериментальних (рис. 2.13, *г*). Це підтверджує коректність уявлень про механізм безнапірної фільтрації води, що дозволяє використовувати значення $W_{бв}$ і для оцінки швидкості вилуговування цементного каменю і бетону (рис. 2.13, *а*), кінетики повзучості тощо. Таким чином, на безнапірну водопроникність цементного каменю і бетону на стадії водонасичення впливають осмотичний, капілярно-осмотичний, капілярний і електрокапілярні тиски, а на стадії встановлення стаціонарного потоку – осмотичний тиск і опір течії. Наведені відповідні рівняння та експериментальні методики, які дозволяють ефективно керувати водонепроникністю бетону, а відповідно, і його довговічністю.

2.7. Вилуговування цементного каменю і бетону

На основі уявлень про безнапірну водопроникність розглянуто механізм вилуговування цементного каменю і бетону при фільтрації води крізь нього. Загальноприйнятий механізм і модель корозії бетону І виду, а також нормування його відповідних термінів служби ґрунтуються на уявленнях про фільтрацію води через бетон і вилуговуванні з нього вапна [22]. При цьому у [22] емпірично встановлено граничну кількість *CaO* $K_{CaO} \approx 10\%$ або 0,1, винесення якої призводить до гранично допустимого зниження міцності бетону (при подальшому винесенні відбувається різке зниження міцності). З цієї величини обчислюється кількість води $V_в$, см³/см³, яка, при фільтруванні крізь одиницю об'єму бетону, призводить до винесення з нього цієї кількості *CaO*, за час τ (термін безпечної служби споруди).

З урахуванням цього запропоновано нормувати фільтраційні властивості бетону обводнених конструкцій, зокрема, безнапірну водопроникність $W_{бв}$, або прогнозувати термін їх служби при вилуговуванні τ [15]. Кількість води $V_в$ і водонепроникність $W_{бв}$ можуть бути визначені за удосконаленими рівняннями із [22], у яких $W_{бв}$ прийнята замість коефіцієнта фільтрації:

$$V_в = \frac{K_{CaO} Ц \alpha_{CaO}}{c_{CaO}}; \; W_{бв} = \eta \times \frac{K_{CaO} Ц \alpha_{CaO} l_ф^{\,2}}{\tau p c_{CaO}}, \tag{2.25}$$

де $Ц$ – витрата цементу у бетоні, г/см³; α_{CaO} – максимальна доля *CaO* від маси цементу, яка здатна вилуговуватись із нього, для бездобавочного портландцементу близько 0,63; c_{CaO} – розчинність *CaO*, 0,0012 г/см³; η – коефіцієнт впливу температури, при 20° С рівний 1; $l_ф$ – довжина шляху фільтрації або товщина конструкції, см; p – тиск води у см водного стовпа, який за п.2.6 можна прийняти рівним сумі гідростатичного тиску води на обробку p_h і осмотичного тиску води $p_{ос}$:

$$p = 100 \times (p_h + p_{oc}) / \rho^в g = [100 \times Па/[(кг/м^3) \times (м/с^2)] = см]. \tag{2.26}$$

Гідростатичний тиск (напір) можна прийняти рівним висоті стовпа води від рівня ґрунтових вод (підземних, водоймища) до аналізованої відмітки обробки споруди або визначити шляхом прямого вимірювання тиску води за обробкою. При незначному напорі значення p_h можна прийняти рівним нулю.

Осмотичний тиск при контакті ґрунтової води (підземної, води водоймища) з бетоном, розчином і цементним каменем практично постійний і за формулою (2.13) дорівнює:

$$p_{oc} = \Delta cRT = 20\times8{,}31\times293 = 48697 \text{ Па} = 496 \text{ см},$$

де $\Delta c = c_б - c_{гр}$ – різниця концентрації електроліту $Ca(OH)_2$ в поровій рідині бетону $c_б$ і у ґрунтовій воді за обробкою споруди $c_{гр}$, моль/м^3; $c_б$ = 0,02 моль/л = 20 моль/м^3 (рівна розчинності $Ca(OH)_2$ у воді при pH = 12,5); величиною $c_{гр}$, що відповідає pH = 7, зневажили, тобто $\Delta c = c_б$.

Величину K_{CaO} запропоновано коректно визначити, виходячи з розроблених кількісних уявлень про міцність цементного каменю і бетону та природу ЕГК [15]. Згідно з цими уявленнями міцність в'яжучих визначається поверхневою часткою ЕГК $\gamma_s^{эгк}$, яка у свою чергу визначається відношенням мас кристалогідратних (позитивно заряджених) і гідросилікатних (негативно заряджених) продуктів гідратації цементу. При цьому міцність цементного каменю R знаходиться в екстремальній залежності від цього відношення з максимумом при $K/Г = 0{,}86 \approx 0{,}9$ (рис. 2.10, 2.11).

Мінімально допустиму відносну величину міцності можна визначити як частку від ділення розрахункового опору бетону на нормативний за ДСТУ Б В.2.6-156, наприклад, для бетону класу С32/40: $K_{пр} = 22/29 = 0{,}76$.

За рис. 2.11 зменшенню максимальної міцності R_{max} = 44 МПа до мінімальної $R_{min} = 44\times0{,}76 = 33$ МПа відповідає зменшення (за рахунок розчинення кристалогідратів $Ca(OH)_2$) відношення $K/Г = 0{,}86$ до $K/Г = 0{,}68$, або на $\Delta(K/Г) = (0{,}86–0{,}68)/\ 0{,}86 = 0{,}21$.

При ступені гідратації цементу $\alpha^ч$ гранична величина зменшення кількості $Ca(OH)_2$, а отже CaO, складає $\Delta(K/Г) = 0{,}33\alpha^ч$. Для середнього значення $\alpha^ч = 0{,}5$ величина K_{CaO} складе $K_{CaO} = (0{,}5\times0{,}21)\times100 \approx 11\%$.

Для забезпечення терміну служби, наприклад, обробки тунелю метрополітену товщиною $l_ф$ = 20 см – 50 років безнапірна водопроникність $W_{бв}$ за (2.25) потрібна бути не більше:

$$W_{бв} = 1 \cdot \frac{0{,}11 \times 0{,}4 \times 0{,}63 \times 20^2}{(50 \times 365 \times 24 \times 3600) \times 496 \times 0{,}0012} = 1{,}18 \times 10^{-8} \left[\frac{(г/см^3) \times см^2}{с \times см \times г/см^3} = \frac{см}{с} \right],$$

а для 100 років – $0{,}59 \times 10^{-8}$ см/с.

Як бачимо, граничні величини $W_{бв}$ порівнювальні з величинами, отриманими у п.2.6 (табл.2.4). Для прогнозування довговічності конструкції доцільно перетворити рівняння (2.25), у якому величини $W_{бв}$ визначати за показниками складу або експериментально:

$$\tau = \eta \times \frac{K_{CaO} Ц \alpha_{CaO} l_ф^{\,2}}{W_{бв} p c_{CaO}} = \frac{57{,}75 Ц l_ф^2}{W_{бв} p} . \qquad (2.27)$$

Запропоноване рівняння дозволяє прогнозувати довговічність конструкцій із бетону за вилуговуванням і ефективно керувати нею. Отримані аналогічні моделі та рівняння для карбонізації захисного шару, мікробіогогічної корозії, електрокорозії бетону від дії пульсуючого однонаправленого електричного струму [15; 24].

2.8. Понаднормативна довготривала повзучість бетону

Аналіз результатів, виконаних чеськими дослідниками (J.Vitek), обстежень 25 великих залізобетонних мостів з максимальною довжиною прогону 53...195 м, зведених у 1955–1993 роках у Великій Британії, Нідерландах, Норвегії, США, Чехії, Швейцарії, Швеції показав, що вони піддаються тривало зростаючим (long-term increase) надвеликим прогинам (excessive deflections, наприклад, рис. 2.16), обумовленим понаднормативною довготривалою повзучістю стиснутої зони.

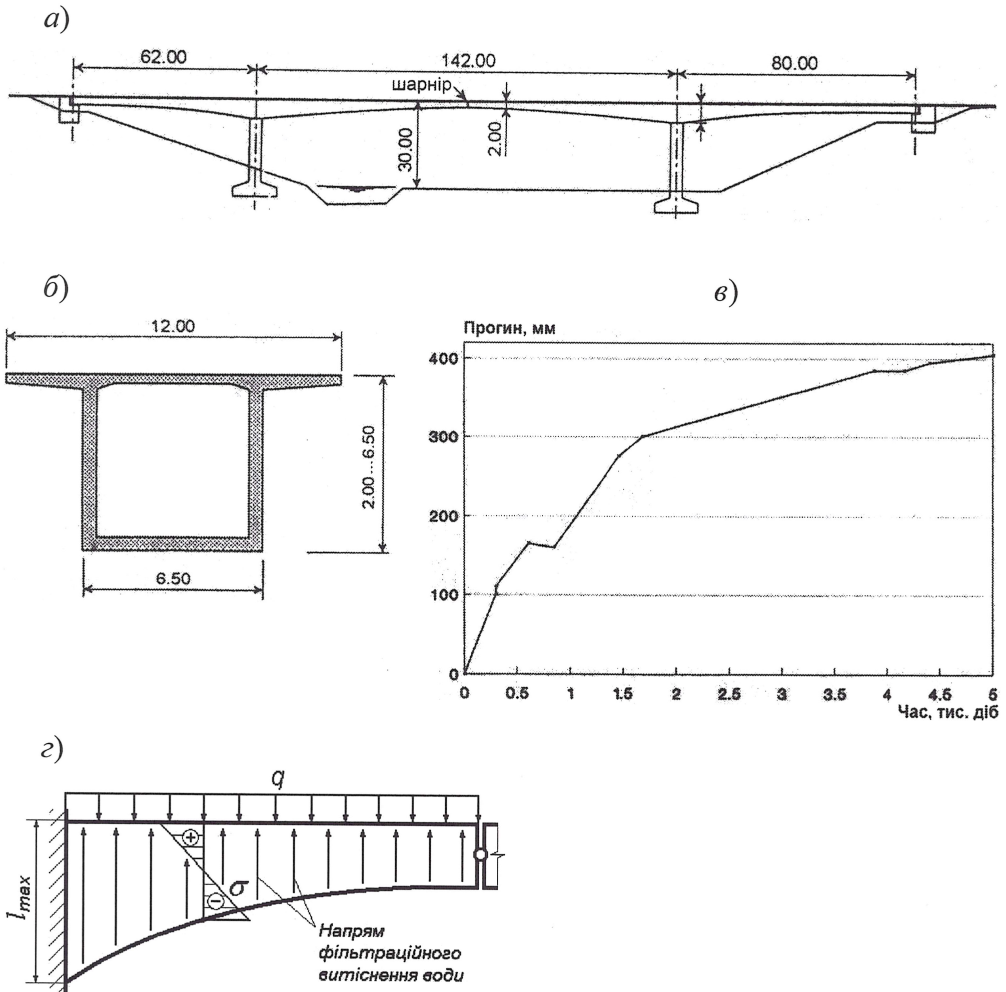


Рис. 2.16. *Залізобетонний міст Nordsund Bru (Норвегія), збудований у 1971 році; довжина головного прогону – 142 м; конструкція прогону – дві Т-подібні рами з шарніром: а, б – фасад і поперечний переріз; в – діаграма розвитку прогину прогонової споруди у часі; г – схема фільтраційного витіснення води із стиснутої зони перерізу в розтягнуту: q – навантаження; σ – напруження у перерізі: «–» – стискуюче; «+» – розтягуюче;* l_{max} *– максимальний шлях фільтрації*

Як видно, довготривала повзучість бетону і надмірні (наднормативні) прогини прогонових споруд розвиваються протягом декількох десятиліть. При цьому прогини досягають декількох десятків см, а при екстраполяції і метрів, що значно перевищує допустимі величини. Аналогічні деформації виявлені авторами і для тонкостінних залізобетонних конструкцій.

При розробці механізму і рівнянь довготривалої повзучості бетону було виконано аналіз результатів експериментальних досліджень. Ці дослідження полягали в тривалому навантаженні стандартних зразків-призм розміром 100×100×400 мм з цементного каменю (ПЦ I-500, *В/Ц* = 0,4, $R_{28} \approx 50$ МПа) і вимірюванні їх деформації з точністю 0,01 мм (рис. 2.17).

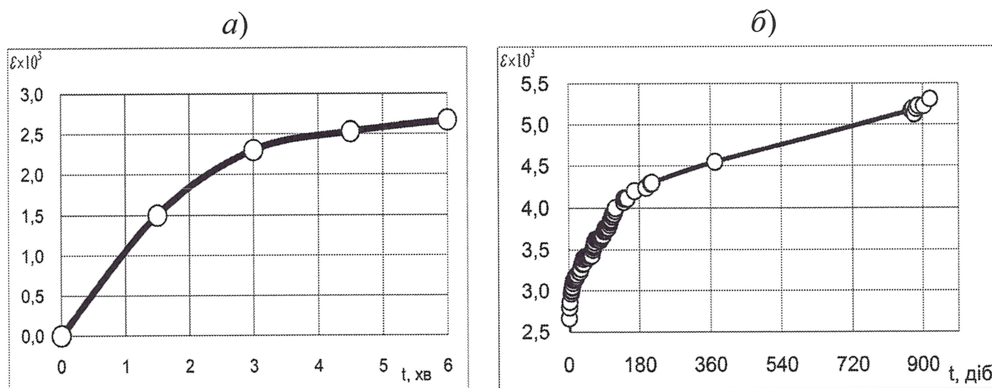


Рис. 2.17. *Кінетика відносної деформації ε повзучості цементного каменю (зразка-призми розміром 400×100×100 мм, В/Ц = 0,4, природне твердіння) при стискуючому напруженні 15,2 МПа: а – стадія звичайної повзучості; б – стадії звичайної (до 160÷170 діб) і довготривалої повзучості*

При короткочасному навантаженні (зростаючому) пружне деформування цементного каменю спостерігається лише в межах незначних стискуючих напружень (до 5–6% його міцності). Відносна деформація в межах цієї стадії становить $\varepsilon = 1{,}5\times10^{-3}$, що відповідає модулю деформації $G = \sigma/\varepsilon = 2{,}7\times10^{3}$ МПа – на порядок меншому, чим нормований залежно від класу модуль пружності бетону $(2\text{–}3)\times10^{4}$ МПа. Тому деформація стиску цементного каменю на початковій ділянці короткочасного навантаження визначена як умовно пружна. При дії більш високої стискуючої

напруги (понад 10 МПа) протягом декількох хвилин деформація стабілізується і при подальшому підвищенні напруги збільшується незначно. За такої напруги при певному часі її дії деформація ще є зворотною і при знятті напруги зникає, але не миттєво, тобто має еластичну складову. Деформації бетону, тривалість яких складає хвилини або десятки хвилин, в нормативах визначаються як деформації швидконатікаючої повзучості (криволінійна ділянка графіка рис. 2.17).

З урахуванням викладеного, при аналізі деформацій цементного каменю і бетону під час короткочасного навантаження та в практичних цілях виділено дві стадії деформування – стадію пружного (умовно) стиску, що триває протягом частки секунди, і стадію швидконатікаючої повзучості, що триває протягом декількох хвилин або десятків хвилин. Відповідні їм відносні деформації – $\varepsilon_у$ і $\varepsilon_{бп}$.

Крива зміни деформацій зразка-призми при тривалій дії стискаючого навантаження (деформації довготривалої повзучості) представлена на рис. 2.17, *б*. На початковій ділянці графіка, що виглядає вертикальною (до $\varepsilon = 2{,}7\times10^{-3}$), деформації протікають, як випливає з рис. 2.17, *а*, в дві стадії – пружного стиснення і швидкоплинної повзучості.

Характер деформування на нелінійній ділянці рис. 2.17 подібний початковій криволінійній ділянці повзучості бетону, що звичайно спостерігається, дає підставу вважати деформації на цій ділянці звичайною нелінійною повзучістю цементного каменю. Подальша лінійна ділянка тривалістю до 150...180 діб відповідає деформації звичайної лінійної повзучості, а остання лінійна ділянка найбільшої тривалості – до 900 і більше діб – характеризує довготривалу повзучість. Позначення відносних деформацій на стадіях звичайної (нелінійної та лінійної) і довготривалої повзучості – $\varepsilon_{зпн}$, $\varepsilon_{зп}$ і $\varepsilon_{дп}$, відповідно.

З урахуванням викладеного та графіків рис. 2.17, представлена схема тривалого деформування цементного каменю при стиску (рис. 2.18) і феноменологічне рівняння деформацій:

$$\varepsilon^{гр} = \varepsilon_{пр}{}^{гр} + \varepsilon_{шп}{}^{гр} + \varepsilon_{зпн}{}^{гр} + \varepsilon_{зп}{}^{гр} + \varepsilon_{дп}{}^{гр}. \tag{2.28}$$

Окремі рівняння, що моделюють кінетику деформування на кожній із зазначених стадій (рис. 2.18), наведені у табл. 2.5.

Таблиця 2.5.

Стадії деформування цементного каменю

Стадія деформування (рис. 2.18)		Механізм стадії деформування	Рівняння сумарної деформації в поточний момент часу	№ рівняння
1	Умовно пружна деформація і повзучість, що швидконатікає	Витіснення води з протиіонами ПЕШ із гелю в пори гелю за дифузійним механізмом (рис. 2.19)	$\varepsilon(t)=\varepsilon_{пр}^{гр}+\varepsilon_{шп}^{гр}\times[1-\exp(-t/t_r^{шп})]$	(2.29)
2	Звичайна нелінійна повзучість	Витіснення води із гелю в капілярні пори і ущільнення гелю	$\varepsilon(t)=\varepsilon_{пр}^{гр}+\varepsilon_{шп}^{гр}+\varepsilon_{знп}^{гр}\times\left[1-\exp\frac{-(t-t_r^{шп})}{t_r^{знп}}\right]$	(2.30)
3	Звичайна лінійна повзучість		$\varepsilon(t)=\varepsilon_{пр}^{гр}+\varepsilon_{шп}^{гр}+\varepsilon_{знп}^{гр}+k_{зп}\times[t-(t_r^{знп}+t_r^{шп})]$	(2.31)
4	Довготривала повзучість	Витіснення води із стиснутої зони конструкції в розтягнуту за механізмом безнапірної водопроникності (рис. 2.16, *г*, 2.20)	$\varepsilon(t)=\varepsilon_{пр}^{гр}+\varepsilon_{шп}^{гр}+\varepsilon_{знп}^{гр}+\varepsilon_{зп}^{гр}+$ $+k_{дп}\times[t-(t^{зп}+t_r^{знп}+t_r^{шп})]$	(2.32)

де $\varepsilon_{шп}{}^{гр}$, $\varepsilon_{знп}{}^{гр}$, $\varepsilon_{зп}{}^{гр}$ – граничні відносні деформації на стадіях швидкоплинної, звичайної нелінійної та лінійної повзучості $t_r{}^{шп}$, $t_r{}^{знп}$, $t^{зп}$ – тривалість

стадій швидкоплинної, звичайної нелінійної та лінійної повзучості, відповідно; $k_{зп}$, $k_{дп}$ – кінетичні коефіцієнти деформування на лінійних стадіях звичайної і довготривалої повзучості.

Пружна стадія деформування відповідає закону Гука:

$$\varepsilon_y = \sigma / E. \tag{2.33}$$

Виведені кінетичні рівняння для кожної стадії деформування та рівняння граничних відносних деформацій. Найважливіші з них такі.

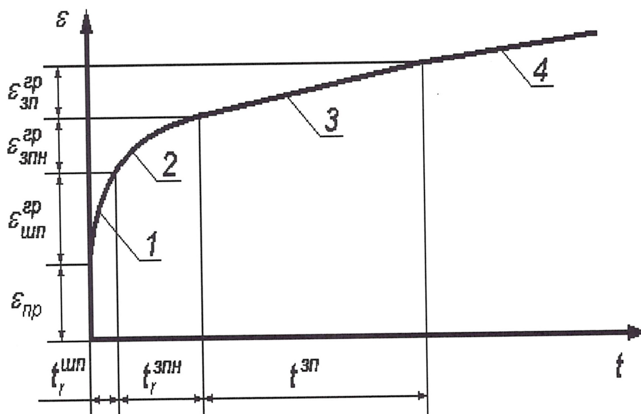


Рис. 2.18. *Узагальнена кінетична крива тривалого деформування цементного каменю: 1 – стадія умовно пружної деформації і швидкоплинної повзучості; 2, 3 – стадії звичайної повзучості – нелінійної (2) і лінійної (3); 4 – стадія довготривалої повзучості*

Деформація обводненого гелю (за рахунок стиснення ПЕШ частинок гелю) на стадіях пружної і швидконатікаючої повзучості:

$$\varepsilon^{г}_{пр,шп} = \frac{2\Delta\delta_{аш}}{d^{г} + 2\delta^{вих}_{аш}}, \tag{2.34}$$

а цементного каменю –

$$\varepsilon_{пр,шп} = \varepsilon^{г}_{пр,шп} \cdot \gamma^{г} \cdot \frac{2\delta^{вих}_{г}}{d^{ч}} = \frac{2\Delta\delta_{аш}}{d^{г} + 2\delta^{вих}_{аш}} \cdot \gamma^{г} \cdot \frac{2\delta^{вих}_{г}}{d^{ч}} \tag{2.35}$$

де $\delta^{вих}_{г}$ – вихідна товщина шару гелю на частинках цементу.

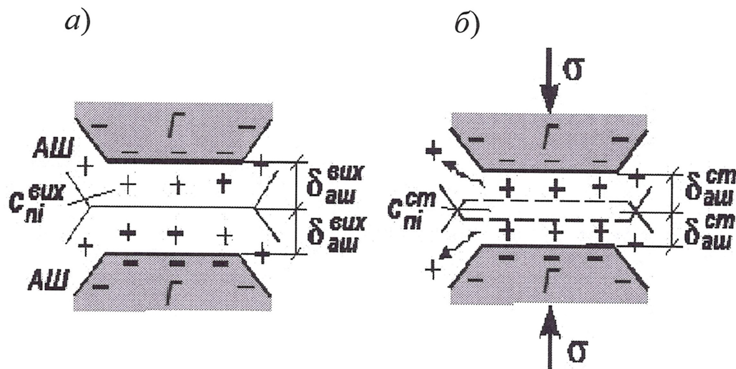


Рис. 2.19. *Будова прошарку між частками або глобулами гелю: а – у вихідному нестиснутому стані; б – у стиснутому стані. Г – частинки (глобули) гелю; АШ – адсорбційні шари води на поверхні Г, що утворюють прошарок; σ – стискаюча напруга;* $c_{пі}^{вих}$, $c_{пі}^{ст}$ *– концентрація протіонів ПЕШ у вихідному нестиснутому і стиснутому прошарках відповідно*

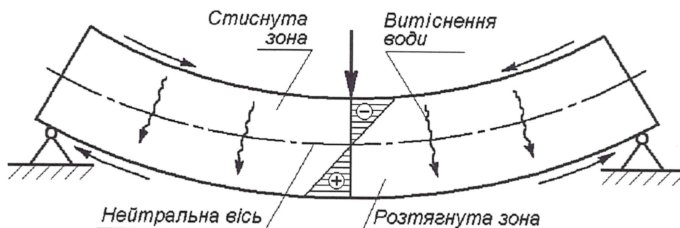


Рис. 2.20. *Схема витискування води із гідросилікатного гелю бетону стиснутих зон конструкцій у розтягнуті зони*

Величину $\delta_г^{вих}$ визначають, нехтуючи розчинення поверхонь частинок цементу в зоні контакту (через стисненість відведення продуктів гідратації):

$$\delta_г^{вих} = \frac{Ц \cdot (В/Ц - 0{,}23)}{Ц \cdot \rho^в s^ч} = \frac{В/Ц - 0{,}23}{\rho^в s^ч} \qquad (2.36)$$

Загальна гранична деформація цементного каменю на стадії довготривалої повзучості:

$$\varepsilon^{гр} = \frac{2\Delta\delta_{г}^{дп}}{d^{ч}} = \frac{2\alpha^{ч}\gamma^{г}s^{г}\Delta\delta_{аш}}{3s^{ч}d^{ч}} \qquad (2.37)$$

Результати розрахунків за (2.34–2.37) наведені у табл.2.6.

Таблиця 2.6

Результати розрахунків відносних деформацій цементного каменю на стадіях швидконатікаючої та звичайної повзучості

В/Ц	0,4	0,3	0,25
$\varepsilon_{пр,шп}{}^{г}$ за (2.34)	0,187	0,123	0,072
$\delta_{г}^{вих}$, мкм, за (2.35)	0,57	0,23	0,12
$\varepsilon_{пр,шп}{}^{гр}$ за (2.35)	0,0028	0,00073	0,00034
$\varepsilon_{пр,шп}{}^{гр} + \varepsilon_{зпн}{}^{гр}$	0,0034	0,0009	0,00041
$\varepsilon_{пр,шп}{}^{гр} + \varepsilon_{зп}{}^{гр}$	0,0041	0,0012	0,0006
$\varepsilon^{пр} = \varepsilon_{пр,шп}{}^{гр} + \varepsilon_{зп}{}^{гр} + \varepsilon_{дп}{}^{гр}$ за (2.37)	0,0058		

Наближеність розрахункових та експериментальних величин деформацій (рис. 2.17) свідчить про коректність розроблених моделей і рівнянь довготривалої повзучості цементного каменю і можливості прогнозування довговічності залізобетонних конструкцій за деформаціями або управління нею шляхом оптимізації складу бетону.

2.9. Вплив складу та структури на властивості полідисперсних композиційних матеріалів, зокрема на довготривалу повзучість бетону

Властивості бетону як композиційного матеріалу залежать від його структури. Із табл.2.1 видно, що бетон як композиційний матеріал складається із компонентів, різних за хімічним складом і технологічним походженням, один з яких є матрицею (зв'язуючим), а інші – наповнювачами (заповнювачами, рис. 2.21). При цьому структуру бетону можна представити як багаторівневу, в якій матриця кожного рівня структури також є композиційним матеріалом (табл.2.1).

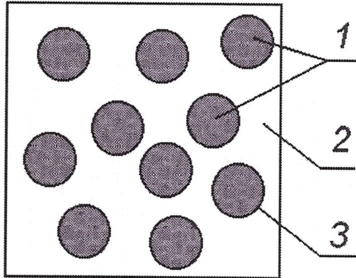


Рис. 2.21. *Схема структури композиційного матеріалу:*
1 – армувальний компонент (заповнювач: частинки, волокна, шари);
2 – матриця (зв'язуюча речовина);
3 – контактна зона

Кожний рівень структури якісно і кількісно можна охарактеризувати структурними характеристиками, наведеними у табл.2.1. На макро- і мезорівні такими характеристиками є коефіцієнти розсунення: крупного заповнювача розчином α (відношення абсолютного об'єму цементно-піщаного розчину $V_{цпр}$ до об'єму пустот у крупному заповнювачі $V_{пус}^{щ}$ в 1 м³ бетону); дрібного заповнювача цементним тістом (каменем) μ (відношення абсолютного об'єму цементного тіста (каменя) $V_{цт}$ до об'єму пустот у дрібному заповнювачі $V_{пус}^{п}$ в 1 м³):

$$\alpha = \frac{V_{цпр}}{V_{пус}^{щ}} = \frac{\dfrac{П}{\rho_{іст}^{п}} + \dfrac{Ц}{\rho_{іст}^{ц}} + \dfrac{В}{\rho^{в}}}{\dfrac{Щ}{\rho_{нас}^{щ}} \cdot Пус^{щ}}; \quad \mu = \frac{V_{цт}}{V_{пус}^{п}} = \frac{\dfrac{Ц}{\rho_{іст}^{ц}} + \dfrac{В}{\rho^{в}}}{\dfrac{П}{\rho_{нас}^{п}} \cdot Пус^{п}}, \qquad (2.38)$$

де *Щ*, *П*, *Ц*, *В* – витрати щебеню, піску, цементу і води, відповідно, на 1 м³ бетону, кг; $\rho_{іст}^{щ}$, $\rho_{іст}^{п}$, $\rho_{іст}^{ц}$, $\rho^{в}$ – істинна густина щебеню, цементу, піску і густина води, кг/м³; $\rho_{нас}^{щ}$, $Пус^{щ}$ – насипна густина, кг/м³ і пустотність щебеню; $\rho_{нас}^{п}$, $Пус^{п}$ – насипна густина, кг/м³ і пустотність піску, відповідно.

Основні особливості структури бетону:

- на кожному структурному рівні матриця заповнює міжзернові пустоти між структуроутворюючими елементами і розсуває їх (табл.2.1).
- характер упаковки частинок матриці в прошарках між структуроутворюючими елементами (рис. 2.22) визначає фізико-механічні властивості бетону, особливо безнапірну водопроникність і довготривалу повзучість.

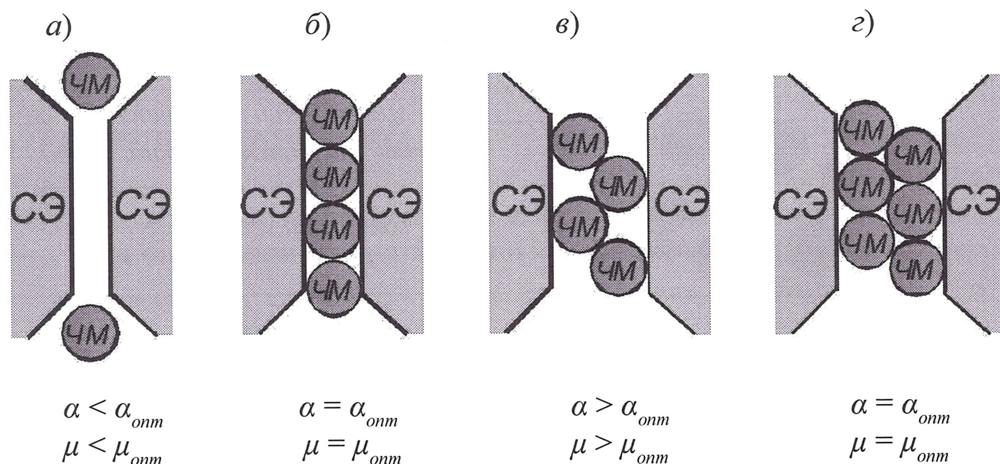


Рис. 2.22. *Формування упаковки частинок матриці в прошарках між структуроутворюючими елементами: а, в – неоптимальна структура прошарку з нещільним укладанням частинок матриці в прошарках між структуроутворюючими елементами; б, г – оптимальна структура прошарку з найщільнішою упаковкою частинок матриці між структуроутворюючими елементами*

При α (μ) < 1 – розчин (цементне тісто або камінь) не заповнює всіх пустот між зернами крупного (дрібного) заповнювача. При α (μ) = 1 розчин (цементне тісто) заповнює всі пустоти між зернами крупного (дрібного) заповнювача, при цьому зерна дотикаються, прошарок матриці між ними не утворюється. При α (μ) > 1 розчин (цементне тісто) розсуває зерна крупного (дрібного) заповнювача. Очевидно, що для отримання високих показників фізико-механічних та фізичних властивостей бетону необхідно виконання останньої умови, за якої між структуроутворюючими елементами кожного структурного рівня матеріалу утворюються прошарки матриці. Структура цього прошарку визначає властивості бетону, особливо фільтраційні і деформативні (рис. 2.23). Найкращі показники властивостей відмічаються при найщільнішій упаковці частинок матриці в прошарку, якій відповідають оптимальні значення коефіцієнтів розсунення $\alpha_{опт}$ і $\mu_{опт}$, а залежності властивостей від α і μ є екстремальними з максимумами, відповідними $\alpha_{опт}$ і $\mu_{опт}$ (рис. 2.23).

$$\alpha_{опт} = 2{,}1 \cdot \left(1 + \frac{d_n}{d_{щ}}\right)^3 - 1{,}1\,;\ \mu_{опт} = 2{,}1 \cdot \left(1 + \frac{d_ц}{d_n}\right)^3 - 1{,}1\,, \qquad (2.39)$$

де $d_{щ}$, $d_{п}$, $d_{ц}$ – середній розмір визначальної фракції зерен крупного і дрібного заповнювача і частинок цементу відповідно, мм.

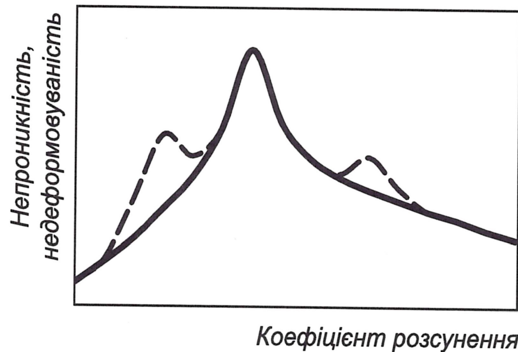


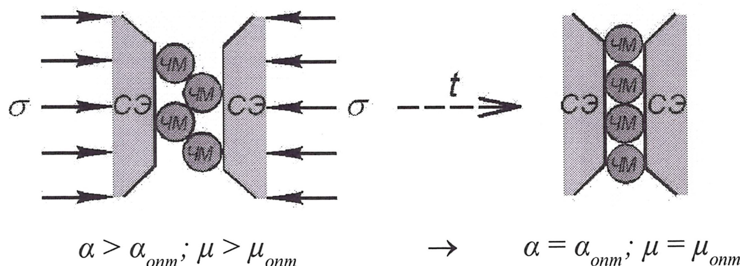
Рис. 2.23. *Загальний вигляд залежності непроникності, недеформованості та інших характеристик бетону від коефіцієнтів розсунення α і μ*

Бетони, в яких на всіх або деяких рівнях структурні характеристики не відповідають оптимальним значенням, мають структуру, що відповідає схемі рис. 2.22, *в*. Такі бетони піддаються довготривалій повзучості – незворотній деформації, яка повільно розвивається при постійному стискаючому напруженні σ = const. Повзучість відбувається при стисненні бетону за рахунок ущільнення прошарків із частинок матриці між структуроутворюючими елементами на кожному структурному рівні бетону (рис. 2.4, *а–г,* 2.24), а також витіснення води із гідросилікатного гелю (рис. 2.4, *д*) стиснутих зон конструкції та її міграції у розтягнуті зони (рис. 2.16, *г*, 2.20).

Гранична відносна деформація довготривалої повзучості бетону ε_b визначається максимально можливим зближенням структуроутворюючих частинок і досягненням фактичними величинами коефіцієнтів розсунення оптимальних значень:

$$\varepsilon_b = \varepsilon_{цк} \cdot \sqrt[3]{\left(1-\frac{\alpha_{опт}}{\alpha}\right)\cdot\left(1-\frac{\mu_{опт}}{\mu}\right)}, \tag{2.40}$$

де $\varepsilon_{цк}$ – гранична деформація повзучості цементного каменю $\varepsilon^{пр}$ за (2.37).



$\alpha > \alpha_{опт}$; $\mu > \mu_{опт}$ → $\alpha = \alpha_{опт}$; $\mu = \mu_{опт}$

Рис. 2.24. *Схема розвитку повзучості у прошарках між структуроутворюючими елементами бетону і досягнення деформацією повзучості граничної величини*

2.10. Вплив довготривалої повзучості бетону на деформації конструкцій і довговічність

Для стиснутих конструкцій повзучість бетону призводить до зменшення їх довжини (висоти) так, як вказано на рис. 2.25. Гранична абсолютна деформація конструкції від довготривалої повзучості бетону при цьому складе:

$$\Delta h = \varepsilon_b h. \tag{2.41}$$

У конструкціях, що знаходяться у складному напружено-деформованому стані, наприклад таких, що згинаються, повзучість відбувається у стиснутих зонах під дією стискаючих напружень. В розтягнутих зонах конструкцій при цьому може відбуватись розкриття тріщин. Схема деформування конструкції, що згинається, від довготривалої повзучості бетону наведена на рис. 2.26. Для довгомірних конструкцій довжиною десятки метрів та тонкостінних конструкцій товщиною десятки міліметрів довготривала повзучість бетону може призвести до понаднор-

мативних деформацій цих конструкцій. Величини і кінетика розвитку цих деформацій можуть бути визначені розрахунковими методами будівельної механіки з урахуванням схем рис. 2.25, 2.26, наведених вище залежностей і подібних, які є в публікаціях авторів.

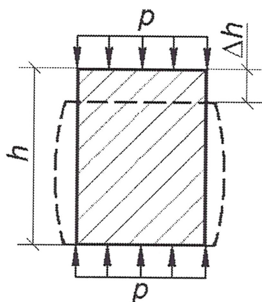


Рис. 2.25. *Схема деформування стиснутої конструкції від повзучості бетону*

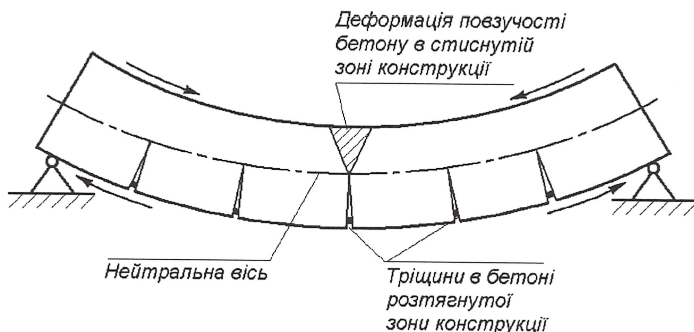


Рис. 2.26. *Схема деформування конструкції, що згинається, від довготривалої повзучості бетону*

Таким чином, розроблені моделі і рівняння дозволяють прогнозувати довговічність залізобетонних конструкцій за деформаціями або управляти довговічністю за деформаціями, коригуючи склад бетону.

Література до розділу 2

1. *Ахвердов И.Н.* Основы физики бетона. – М.: Стройиздат, 1981. – 464 с.
2. *Ли Ф.М.* Химия цемента и бетона / Ф.М. Ли; пер.с англ. Б.С. Левмана под ред. С.М. Рояка. – М.: Госстройиздат, 1961. – 646 с.
3. *Ратинов В.Б.* Химия в строительстве / В.Б.Ратинов, Ф.М.Иванов. – М.: Стройиздат, 1969. – 200 с.
4. *Мчедлов-Петросян О.П.* Химия неорганических строительных материалов: 2-е изд., перераб. и доп. – М.: Стройиздат, 1988. – 304 с.
5. *Тейлор Х.* Химия цемента / Х.Тейлор; пер.с англ. А.И. Бойковой и Т.В. Кузнецовой. – М.: Мир, 1996. – 560 с.
6. *Куколев Г.В.* Химия кремния и физическая химия силикатов. – М.: Высш.шк., 1966. – 464 с.
7. *Пащенко А.А.* Физическая химия силикатов / А.А. Пащенко, Н.В. Алексенко, Е.А. Мясникова и др.; под ред. А.А. Пащенко. – К.: Вища школа, 1977. – 384 с.
8. *Рамачандран В.* Наука о бетоне. Физико-химическое бетоноведение / В. Рамачандран, Р. Фельдман, Дж. Бодуэн; пер.с англ. Т.И. Розенберг, Ю.Б. Ратиновой; под ред. В.Б. Ратинова. – М.: Стройиздат, 1986. – 278 с.
9. *Кузнецова Т.В.* Физическая химия вяжущих материалов / Т.В. Кузнецова, И.В. Кудряшов, В.В. Тимашев. – М.: Высш. шк., 1989. – 384 с.
10. *Бабушкин В.И.* Термодинамика силикатов / В.И. Бабушкин, Г.М. Матвеев, О.П. Мчедлов-Петросян; под ред. О.П. Мчедлова-Петросяна. – 4-е изд., перераб.и доп. – М.: Стройиздат, 1986. – 408 с.
11. *Баженов Ю.М.* Перспективы применения математических методов в технологии сборного железобетона / Ю.М. Баженов, В.А. Вознесенский. – М.: Стройиздат, 1974. – 192 с.
12. *Вознесенский В.А.* Современные методы оптимизации композиционных материалов /В.А. Вознесенский, В.Н. Выровой, В.Я. Керш, Т.В. Ляшенко и др.; под ред. В.А. Вознесенского. – К.: Будівельник, 1983. – 144 с.
13. *Вознесенский В.А.* ЭВМ и оптимизация свойств строительных материалов / В.А. Вознесенский, Т.В. Ляшенко, Я.П. Иванов, И.И. Николов; под ред. В.А.Вознесенского. – К.: Будівельник, 1989. – 240 с.

14. *Плугин А.Н.* Электрогетерогенные взаимодействия при твердении цементных вяжущих: Диссертация д.х.н. – 02.00.11. – Защ.14.06.89.- К.: ИКХХВ, 1989. – 282 с.
15. *Плугин А.А.* Долговечность бетона и железобетона в обводненных сооружениях: Коллоидно-химические основы: Диссертация д.т.н. – 05.23.05. – Харьков: УкрГАЖТ, 2005. – 442 с.
16. *Плугин А.Н.* Основы теории твердения, прочности, разрушения и долговечности портландцемента, бетона и конструкций из них: В 3-х тт. Т.1. Коллоидная химия и физико-химическая механика цементных бетонов / А.Н. Плугин, А.А. Плугин, Л.В. Трикоз, А.С. Кагановский, Ал.А. Плугин; под ред.А.Н. Плугина. – К.: Наук. думка, 2011. – 331 с.
17. *Плугин А.Н.* Основы теории твердения, прочности, разрушения и долговечности портландцемента, бетона и конструкций из них: В 3-х тт. Т.2. Теория твердения портландцемента / А.Н. Плугин, А.А. Плугин, О.А. Калинин, С.В. Мирошниченко, Д.А. Плугин, А.С. Кагановский, Ал.А.Плугин, О.В.Градобоев; под ред. А.Н.Плугина. – К.: Наук. думка, 2012. – 224 с.
18. *Плугин А.Н.* Основы теории твердения, прочности, разрушения и долговечности портландцемента, бетона и конструкций из них: В 3-х тт. Т.3. Теория прочности, разрушения и долговечности бетона, железобетона и конструкций из них / А.Н. Плугин, А.А. Плугин, О.А. Калинин, С.В. Мирошниченко, Д.А. Плугин, А.С. Кагановский, Ал.А. Плугин, О.В. Градобоев, О.С. Борзяк; под ред. А.Н.Плугина. – К.: Наук. думка, 2012. – 288 с.
19. *Адамсон А.* Физическая химия поверхностей: Пер. с англ. – М.: Мир, 1979. – 568 с.
20. *Википедия* [Електронний ресурс] / Режим доступу: http:\\www.ru.wikipedia.org
21. *Ребиндер П.А.* О механической прочности пористых дисперсных тел / П.А. Ребиндер, Е.Д. Щукин, Л.Я. Марголис // ДАН СССР. – 1964. – Т.154. – №3. – С.695–698.
22. *Plugin A.* The Mechanism of Water and Ionic Permeability of Concrete / A. Plugin, I. Prokopova, S. Wild, A. Plugin // Proc. of the 10th Intern. Congr.

of the Chemistry of Cement. – Goteborg: Inform Trycket, 1997. – V.4. – 4 IV 075. – 8 pp.

23. *Алексеев С.Н.* Долговечность железобетона в агрессивных средах / С.Н. Алексеев, Ф.М. Иванов, С. Модры, П. Шиссль.– М.: Стройиздат, 1990. – 320 с.

24. *Плугін О.А.* Електричні впливи на бетон (електрообробка та захист від електрокорозії бетонів, виробів і конструкцій із них): Монографія / О.А. Плугін, О.С. Борзяк, В.Б. Мартинова, О.К. Халюшев; за ред. А.А. Плугіна і М.М. Зайченка. – Харків: Форт, 2013. – 300 с.

3. ІНТЕНСИФІКАЦІЯ ТВЕРДІННЯ МІНЕРАЛЬНИХ В'ЯЖУЧИХ РЕЧОВИН І КОМПОЗИЦІЙНИХ МАТЕРІАЛІВ НА ЇХ ОСНОВІ

3.1. Теоретичні основи активації мінеральних дисперсій у високовольтному електричному полі коронного розряду

Провідна роль активних центрів на поверхні і в об'ємі твердого тіла у створенні його реакційної та структуроутворюючої здатності [1, 2], в тому числі і для дисперсних компонентів бетонних і розчинних сумішей, зумовлює пошук і розвиток ефективних способів їх модифікування. За допомогою різних способів модифікування поверхневих властивостей портландцементу і дисперсних мінеральних добавок можна досягати наступних ефектів [3]:

- аморфізації силікатної та алюмосилікатної складових, підвищення реакційної здатності поверхні;
- підвищення обмінної ємності поверхні;
- зміни знака і величини поверхневого заряду, товщини сольватної оболонки навколо частинок;
- екранування поляризуючої дії на рідку фазу активних поверхневих центрів;
- підвищення здатності до змочування (гідрофільних властивостей) поверхні.

Інформація щодо природи і спектру активних центрів поверхні дозволяє використовувати для активації гідратації і твердіння цементів та бетонів на їх основі як хімічні, так і фізичні методи, в т.ч. вплив електричними полями (у коронному розряді, в полях високої напруженості, електромагнітних полях тощо [3], зокрема високочастотної активації в'яжучих [4, 5], електроімпульсної активації сумішей [6-8], активації вихідних компонентів в полі коронного розряду [9, 10].

Професором В.А. Матвієнком здійснено наукове обґрунтування технічного рішення проблеми підвищення ефективності технології бетонних і залізобетонних виробів шляхом розробки малоенергоємного способу активації бетонних сумішей або їх компонентів [1]. Встановлено, що вплив на свіжовідформовані бетонні вироби електричним струмом з напругою понад 5000 В при обмеженні щільності струму (менше 0,1 А/м^2) дозволяє виключити або максимально зменшити енергоємний електрохімічний процес на контактному електроді й активізувати міжфазні та міжчастинкові взаємодії при формуванні структури бетону. При цьому активація відбувається переважно за рахунок ефектів електризації поверхні і поляризації подвійного електричного шару навколо дисперсних частинок.

Активація свіжовідформованих виробів у процесі витримки перед тепловою обробкою протягом 15...120 хвилин забезпечує приріст міцності бетону при стиску на 15...25 % за питомої витрати енергії 150...200 ВА×год/м^3 [11, 12]. Більш істотного ефекту ($\Delta R \approx 20...50$ %) при значно менших питомих енерговитратах (1,5...20 ВА×год/м^3) досягнуто під час активації бетонних сумішей в нестаціонарних режимах: у процесі вібраційного ущільнення [13]; електроімпульсної обробки [14]; перемішуванні бетонних сумішей [15].

Розроблено різні технологічні пости активації бетонних сумішей. У той же час для практичної реалізації розроблених способів активації є ряд обмежень, серед яких: складність забезпечення надійної електроізоляції, що виключає витік струму і забезпечує надійну електробезпеку; обов'язкове врахування при виборі параметрів обробки речовинного складу і консистенції бетонних сумішей та ін. Більш доступною як в технічному виконанні, так і в плані організації технологічного процесу, є електрообробка сухих компонентів бетону: цементу, дисперсних мінеральних добавок [16], заповнювачів [17]. Розроблено конструктивну схему пристрою для активації вихідних компонентів бетону в технологічному циклі в бункерах оперативного запасу бетонозмішувальних цехів [1]. Пристрій являє собою конденсатор з двома видами пластин-електродів, що чергуються, – контактних та ізольованих. Опір ізоляції останніх, а також внутрішньої поверхні бункера обирається за умови обмеження мак-

симальної питомої щільності струму до 10 mA/м^2 при різниці потенціалів 15-20 кВ. У цьому випадку електроди у вигляді двох паралельних пластин створюють зовнішнє електричне поле з приблизно однаковою напругою в будь-яких точках, тобто однорідне поле [18], а процес заряджання частинок відбувається шляхом електростатичної індукції [19]. Проте в результаті поляризації на поверхні частинок з'являються зв'язані заряди, вектор напруженості електричного поля яких E_n спрямовано всередину діелектрика, протилежно вектору напруженості зовнішнього електричного поля E_0, що викликає поляризацію. В результаті напруженість поля всередині діелектрика знижується на величину $\vec{E} = \vec{E}_0 + \vec{E}_n$ або $E = E_0 + E_n$.

Значно більш істотного ефекту при електрообробці дисперсних матеріалів можна досягти в неоднорідному електричному полі. Так, згідно з [18-20] поле коронного розряду, створене в різних за конструктивним виконанням електросепараторах чи електрофільтрах, є найбільш ефективним способом генерації електричних зарядів необхідної полярності. В електрофільтрі за час менше 0,1 с утворюється приблизно 10^{14}–10^{15} іонів в кубічному метрі простору. У цьому зв'язку задля подальшого вдосконалення технології електроактивації дисперсних компонентів бетону розроблені конструкції установок (рис. 3.1) [21, 22], що працюють за принципом вертикальних трубчастих електрофільтрів [23].

З використанням комп'ютерного моделювання електричного поля коронного розряду виконано розрахунок параметрів електростатичної поляризації дисперсних компонентів бетонних сумішей [24], що дозволяє визначити основні конструктивні характеристики пристроїв для активації. При діаметрі поперечного перетину коронуючого електрода d = 0,6 мм, діаметрі циліндра-пристрою D=100 мм, потенціалі електрода U =−25 кВ і струмі коронного розряду на одиницю довжини електрода i = 0,5 mA/м, об'ємна густина заряду складає 170 μКл/м^3 (10^6 однозарядних іонів в 1 мм^3). Біля заземленої поверхні металевого циліндра вона приблизно в чотири рази нижча, залишаючись при цьому достатньо високою (рис. 3.2).

Заряд, якого набувають дисперсні частинки в полі коронного розряду, залежить від їх розмірів, форми, а також діелектричної проникності [25].

Тривало можуть зберігати заряд лише матеріали-діелектрики з високим перехідним опором – не нижче 10^3 Ом. Дисперсні матеріали, що широко використовуються в технології бетону, характеризуються дуже високими показниками перехідного опору: гіпс – 10^{11}, кальцит – 10^{12}, кварц – 10^{13}, зола – 10^{22} Ом [18], отже, за певних умов здатні тривало зберігати інжектований електричний заряд.

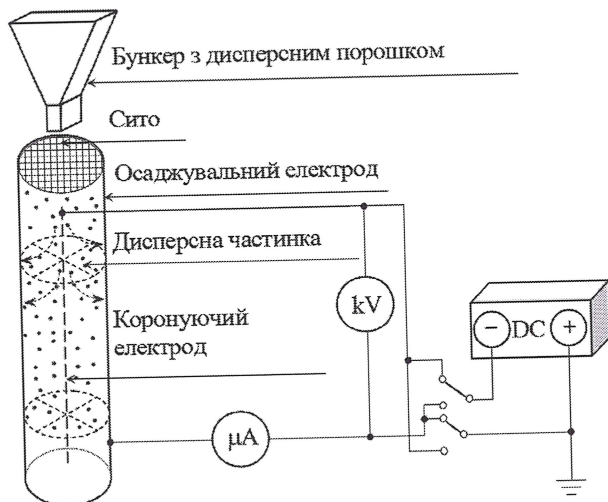


Рис. 3.1. *Схема пристрою для активації дисперсних компонентів бетону в полі коронного розряду*

Під дією зовнішнього електричного поля в діелектриках відбувається орієнтаційна поляризація з великим періодом релаксації [26], тому що тривалість деполяризації значно більше тривалості поляризації [27], яка в зовнішньому електричному полі виникає не миттєво, а поступово досягає свого найбільшого значення. Отже, зарядовий стан дисперсних матеріалів, що набувається в полі коронного розряду, має зберігатися протягом досить великого проміжку часу і впливати на їх електроповерхневі властивості.

Серед різних сил взаємодії в цементній пасті, що твердіє, іонно-електростатичні сили відіграють визначальну роль у процесі структуроутворення на ранній стадії гідратації [28]. Майже всі види дисперсних

частинок, у тому числі компоненти бетонних сумішей, відрізняються електроповерхневими властивостями: мають поверхневий електричний заряд певного знаку і щільності та електричний потенціал, що багато в чому визначає взаємодію між частинками і спричиняє механізм процесів структуроутворення, об'ємні зміни в цих системах, формування міцності, процеси деформування й руйнування [29].

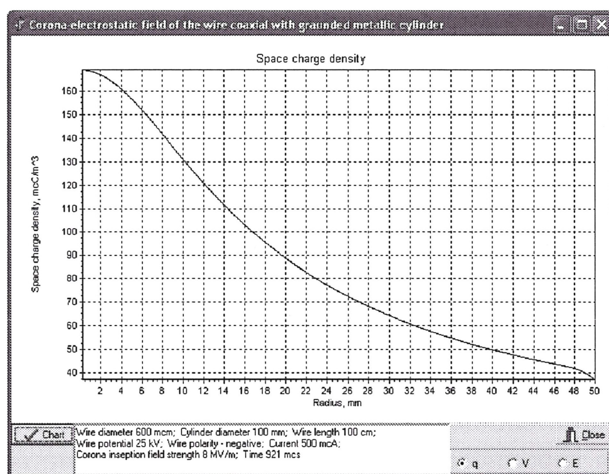


Рис. 3.2. *Комп'ютерне моделювання параметрів електроактивації в полі негативної корони (розподіл щільності просторового заряду залежно від радіуса віддалення від коронуючого електрода)*

Природа утворення електричних зарядів на поверхні частинок колоїдних і близьких до них розмірів пов'язана з величиною хімічних потенціалів відповідних іонів в мінералі і розчині, що контактує з ним. Згідно з [30] поверхневий заряд CSH-фази цементної пасти виникає в результаті іонізації силанольних центрів за схемою: $SiOH \leftrightarrow SiO^- + H^+$. Адсорбція катіонів кальцію на цих центрах призводить до утворення позитивних зарядів: $SiOH + Ca^{2+} \leftrightarrow SiOCa^+ + H^+$. Таким чином, інтегральний поверхневий заряд виражається балансом суми зарядів SiO^- та $SiOCa^+$ і, як правило, має негативний знак, значення якого зростає з підвищенням pH середовища. На відміну від силікатних фаз позитивний заряд (ξ=+20...+40 mV) про-

міжної фази створюється внаслідок переважної адсорбції катіонів кальцію на гідросульфоалюмінатах або гідроферитах кальцію [31].

За даними [29], частинки мінеральних добавок, портландцементу та продуктів його гідратації мають наступні знаки заряду: глина (-), кварцовий пісок (-), зола-винесення (-), граніт (-), вапняк (+), $2CaO \cdot SiO_2$ (-), $3CaO \cdot SiO_2$ (-), $3CaO \cdot Al_2O_3$ (+), $4CaO \cdot Al_2O_3 \cdot Fe_2O_3$ (+), CSH (B) (-), C_2SH (B) (-), $Ca(OH)_2$ (+), AFt (+), C_4AH_{19} (+), $CaSO_42H_2O$ (+), $CaSO_4 \cdot 0{,}5H_2O$ (+), SiO_2 (-), $CaCO_3$ (+), $Mg(OH)_2$ (+), $Al(OH)_3$ (+), $Fe(OH)_3$ (+). Портландцемент є полімінеральною в'яжучою речовиною, склад якої в процесі гідратації істотно змінюється залежно від умов твердіння, мінералогічного складу вихідного цементу, часу гідратації та інших факторів, що є причиною постійної зміни інтегрального знаку й величини його поверхневого заряду [32].

Знаки зарядів в дисперсних системах, що підлягають гідратації, обумовлюють утворення в них гомогенних або гетерогенних контактів, які в свою чергу визначають реологічні властивості цементних паст і міцність цеметного каменю [29, 33]. Одним із можливих способів підвищення активності портландцементу є вплив на нього високовольтним електричним полем коронного розряду. При цьому досягається підвищення міцності цементного каменю на 30...40 %, дрібнозернистих і важких бетонів – до 28 % [9, 10]. Деформація зв'язку Ca–O–Si під впливом поля коронного розряду стимулює інтенсивне вилуговування і перехід іонів Ca^{2+} в розчин, що сприяє формуванню колоїдно-хімічних властивостей структури, зокрема, при обробці аліту високовольтним полем коронного розряду збільшується вміст низькоосновних гідросилікатів кальцію [1].

Важливо також відзначити, що професором М.М. Сичовим поверхня мінерального наповнювача розглядається, з одного боку, як «... активная подложка, на которой формируются гидросиликаты, структурные мотивы цементирующих фаз», а з іншого – як заряджена поверхня, що відбивається на формуванні адгезійних контактів. Отже, підвищення активності поверхні мінеральних добавок, наприклад, при впливі зовнішнього електричного поля має забезпечувати підвищення міцності адгезійних контактів і міцності композита в цілому. При цьому активація дає максимальний ефект, якщо супроводжується впливом як на в'яжучу ре-

човину, так і на поверхню наповнювача, оскільки міцність адгезійного контакту визначається активністю поверхні наповнювача, активністю і властивостями цементуючих фаз, а також щільністю адгезійних контактів.

Регулювання енергетичних характеристик поверхні дисперсних твердих тіл є одним з перспективних напрямів створення конструкційних композитів із заданими властивостями. Сучасні теоретичні уявлення про формування структури цементних композиційних матеріалів розробляються з урахуванням фізико-хімії міжфазної поверхні. На перших стадіях твердіння портландцементу відбуваються такі процеси: електрична дисоціація молекул води на протони H_3O^+ і гідроксили OH^- з наступною адсорбцією на поверхні частинок цементу; утворення хемосорбційних зв'язків молекул води з іонами поверхні твердої фази, а також розвиток іонних, іон-молекулярних та радикальних реакцій на новоствореній поверхні гідросилікатних фаз; вихід у розчин з ослаблених вузлів кристалічної решітки іонів, що її складають, Ca^{2+}, $(SiO_4)^{4-}$, а також гідратованих іонів $Ca(OH)^+$; $H_3SiO_4^-$; $H_2SiO_4{}^{2-}$ та ін. [34]. При цьому не вся поверхня твердого тіла, а тільки активні центри беруть участь в процесі адсорбції, а їх концентрація впливає на водопотребу й терміни тужавлення цементу, на коагуляційні процеси при твердінні.

3.2. Вплив високовольтної поляризації на спектр і концентрацію активних центрів поверхні мінеральних дисперсій

За сучасними уявленнями на поверхні частково дегідратованого твердого оксиду присутні кислотні й основні центри Льюїса і Бренстеда [35]. Активні центри поверхні мінеральних добавок з pK_a = -4,0 інтенсифікують гідратацію в'яжучої речовини, центри з pK_a = 0…+7 незначно впливають на гідратацію і міцність цементного каменю, а центри з pK_a > +7 знижують ступінь гідратації і міцність цеметного каменю [36]. Зміна в електронній системі поверхні твердої речовини під впливом тих або інших чинників, зокрема електричного поля коронного розряду, призводить до зрушення у відповідному напрямі кислотно-основної рівноваги, що позначається на зміні констант іонізації поверхневих центрів адсорбції.

Кількісне визначення центрів адсорбції проведене методом спектрофотометрії у видимій області спектру (однопроменевий спектрофотометр СФ-26; похибка установки $\lambda \leq 0,2$ нм, вимірювання $D \leq 0,03$) за адсорбцією колірних індикаторів різного типу (індикатори Гамета) з водних розчинів. Перед початком проведення експериментів проби мінеральних добавок висушували при температурі 105...110° С до постійної маси, після чого просіювали через сита № 008 та № 0056 і відбирали фракцію матеріалів 80...56 мкм (для забезпечення приблизно однакової питомої поверхні порошків).

Аналіз даних, приведених на рис. 3.3, показує, що поверхня вихідного меленого кварцу представлена в основному кислими ($pK_a = -4,4$), помірно кислими ($pK_a = +2,1$) та слаболужними ($pK_a = +8,8$) центрами адсорбції. Обробка кварцу в полі коронного розряду з негативним знаком коронуючого електрода в два рази підвищує концентрацію центрів з $pK_a = -4,4$ і у вісім разів – центрів з $pK_a = +8,8$ (рис. 3.3 а). В той же час при позитивному знаку коронуючого електрода спостерігається зворотна картина, але при цьому відмічено і значне зростання концентрації лужних центрів з $pK_a = +12,8$. Незалежно від полярності коронуючого електрода, відбувається збільшення кількості помірно кислих центрів ($pK_a = +2,1$) і незначна кількість слабокислих центрів ($pK_a = +7,3$).

Для вихідного меленого вапняку, що представлений переважно карбонатом кальцію і має позитивний заряд поверхні, найбільш високі значення концентрації центрів адсорбції індикаторів Гамета припадають на області з $pK_a = +2,1$; $+7,3$ і $+8,8$. В електричному полі негативної полярності активізуються в основному тільки кислі ($pK_a = -4,4$) і слабокислі ($pK_a = +7,3$) центри, тоді як поле позитивної полярності концентрацію кислих і помірно кислих центрів зменшує, проте різко підвищує вміст лужних поверхневих груп з $pK_a = +12,8$ (рис. 3.3 г). Поверхня золи-винесення і шамотно-каолінового пилу, як речовин алюмосилікатного складу, характеризується більш широким спектром центрів адсорбції і більш високою їх концентрацією.

Для вихідної золи-винесення переважними є кислі, помірно кислі і лужні ($pK_a = -4,4$; $+2,1$; $+12,8$) центри адсорбції. При обробці золи-винесення в полі негативної корони підвищується концентрація кислих центрів, а в полі позитивної корони їх вміст різко знижується, але значно підвищується кіль-

кість лужних центрів з pK_a= + 8,8 і +12,8. Приблизно така ж закономірність відзначена і для шамотно-каолінового пилу (рис. 3.3 б, в).

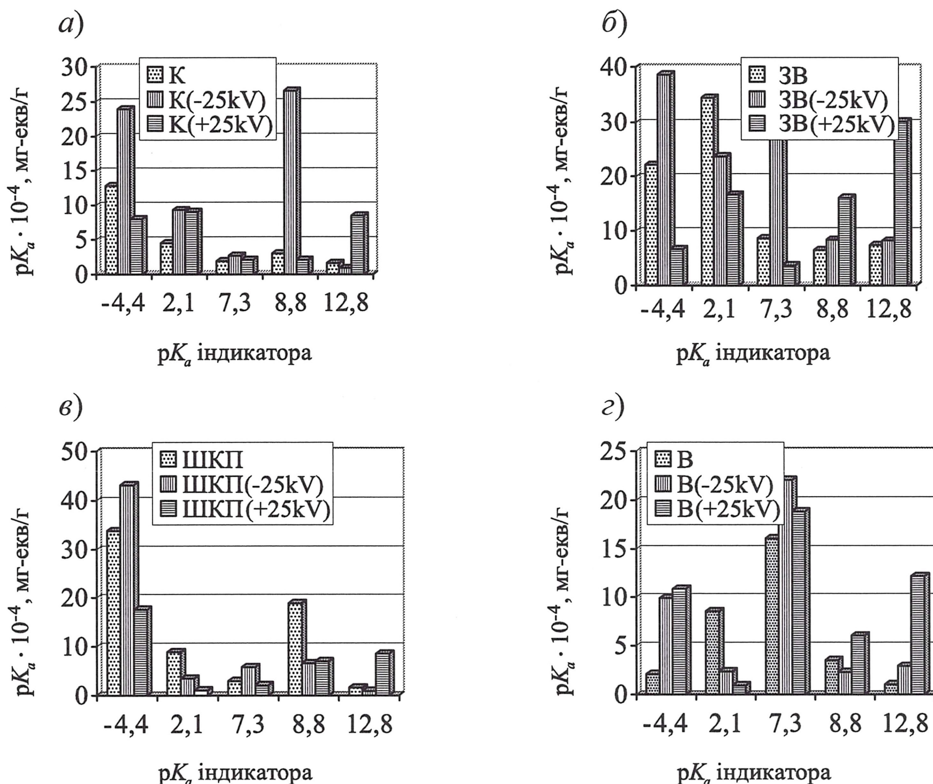


Рис. 3.3. *Розподіл центрів адсорбції індикаторів Гамета на поверхні мінеральних добавок вихідних і оброблених в полі коронного розряду при негативній (–25 кВ) і позитивній (+25 кВ) полярності коронуючого електрода: а – кварц; б – зола-винесення; в – шамотно-каоліновий пил; г – вапняк*

За даними спектрів дифузного відбиття (ІЧС-Фур'є, BRUKER) на поверхні меленого кварцу відмічена смуга при 3445 см$^{-1}$, яка може бути віднесена до валентних коливань груп ОН, утворених в результаті адсорбції молекул води за кислотним механізмом на лужних центрах Льюїса типу $\equiv Si - O^{-}...H^{\delta+} - OH^{\delta-}$ (рис. 3.4).

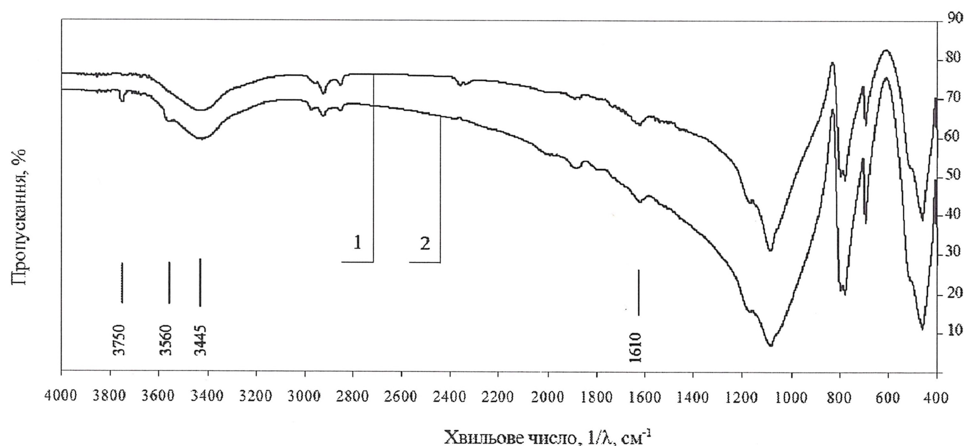


Рис. 3.4. *ІЧ-спектри дифузійного відбиття (ІЧС-Фур'є) проб меленого кварцу: 1 – контрольний зразок; 2 – зразок, оброблений в полі коронного розряду (U=–23 кВ)*

Інтенсивність цієї смуги підвищується при обробці меленого кварцу в полі коронного розряду при негативній полярності коронуючого електрода, що свідчить про зростання кислотності поверхні кварцу і узгоджується з даними, приведеними на рис. 3.3 а. На поверхні меленого кварцу, обробленого в полі негативної корони, з'являються також смуги валентних коливань при 3750 $см^{-1}$ і 3560 $см^{-1}$, які відсутні у контрольного зразка. Високочастотна смуга при 3750 $см^{-1}$ асоціюється з центрами, які утворені виходом на поверхню вершини тетраедра, що призводить до утворення кислотного центру Бренстеда помірної сили. На рис. 3.3 а також відмічено підвищення величини адсорбції індикаторів Гамета з $pK_a=+2,1$ (помірно кислі центри) при електрообробці меленого кварцу при негативній полярності коронуючого електрода. Смуга при 3560 $см^{-1}$ пов'язана з молекулами води, адсорбованими на активних центрах Льюїса. Свідченням наявності гідроксильного покриву на поверхні зразків служать також смуги деформаційних коливань молекул з частотою 1610–1640 $см^{-1}$, при цьому інтенсивність смуг для обох зразків практично однакова.

Таким чином, дані спектрів дифузного відбиття узгоджуються з результатами адсорбції колірних індикаторів на поверхні мінеральних дис-

персних добавок, зокрема меленого кварцу. Обробка мінеральних добавок в електричному полі коронного розряду призводить до зміни спектру і концентрації активних центрів поверхні. Різна орієнтуюча сила активних центрів поверхні на молекули й іони речовин, що адсорбуються, є причиною вибіркової адсорбції.

3.3. Адсорбція добавок суперпластифікаторів на поверхні дисперсних мінеральних частинок

Кількість речовини, що адсорбована з розчину поверхнею твердого тіла, вимірювали за різницею концентрацій розчиненої речовини до і після проведення адсорбції методом спектрофотометрії. Під час вимірювання спектрів поглинання в розчинах різної концентрації заздалегідь перевіряли виконання об'єднаного закону Бугера–Ламберта–Бера (залежність оптичної щільності *D* від концентрації *C* при постійній довжині хвилі λ і товщині поглинаючого шару *l*).

Встановлено, що серед досліджених мінеральних добавок максимальне абсолютне значення адсорбції поліметиленнафталінсульфонату (СП С-3) спостерігається при використанні як адсорбента шамотно-каолінового пилу – 12,5 мг/г і меленого вапняку – 9,1 мг/г (рис. 3.5). Згідно з даними, представленими на рис. 3.3, ці мінеральні добавки характеризуються найбільш високим вмістом центрів адсорбції з $pK_a = +8{,}8$ і +12,8, на яких повинна відбуватися переважно адсорбція ПНС, що має негативно заряджені функціональні сульфогрупи. Окрім того, шамотно-каоліновий пил характеризується достатньо розвиненою внутрішньою поверхнею, що і обумовлює його високу адсорбційну здатність.

Обробка порошків в електростатичному полі при позитивному знаку коронуючого електрода суттєво підвищує адсорбцію суперпластифікатора як на шамотно-каоліновому пилу і вапняку, так і на кварці й золі-винесення. При наявності негативного знака коронуючого електрода величина адсорбції підвищується несуттєво.

Характер зміни ізотерм адсорбції модифікованого полікарбоксилатного ефіру (СП FM–34) практично такий же, як і для поліметиленнафталінсульфонату – при рівноважній концентрації полімеру 0,3–0,4 % досягаєть-

ся насичення поверхні. Подальше підвищення величини адсорбції може бути пов'язане з процесами асоціації молекул в поверхневому шарі та їх концентруванням. В той же час абсолютне значення величини адсорбції модифікованого полікарбоксилатного ефіру в порівнянні з поліметиленнафталінсульфонатом нижче. Це може бути пов'язано з більш слабкою специфічною кулонівською взаємодією з активними центрами поверхні у зв'язку з меншою питомою щільністю зарядів на основному полімерному ланцюзі. Ці результати узгоджуються з даними, що одержані канадськими вченими [37], які показали, що адсорбція молекул ПНС на вапняку вдвічі вища порівняно з адсорбцією молекул поліакрилатного полімеру.

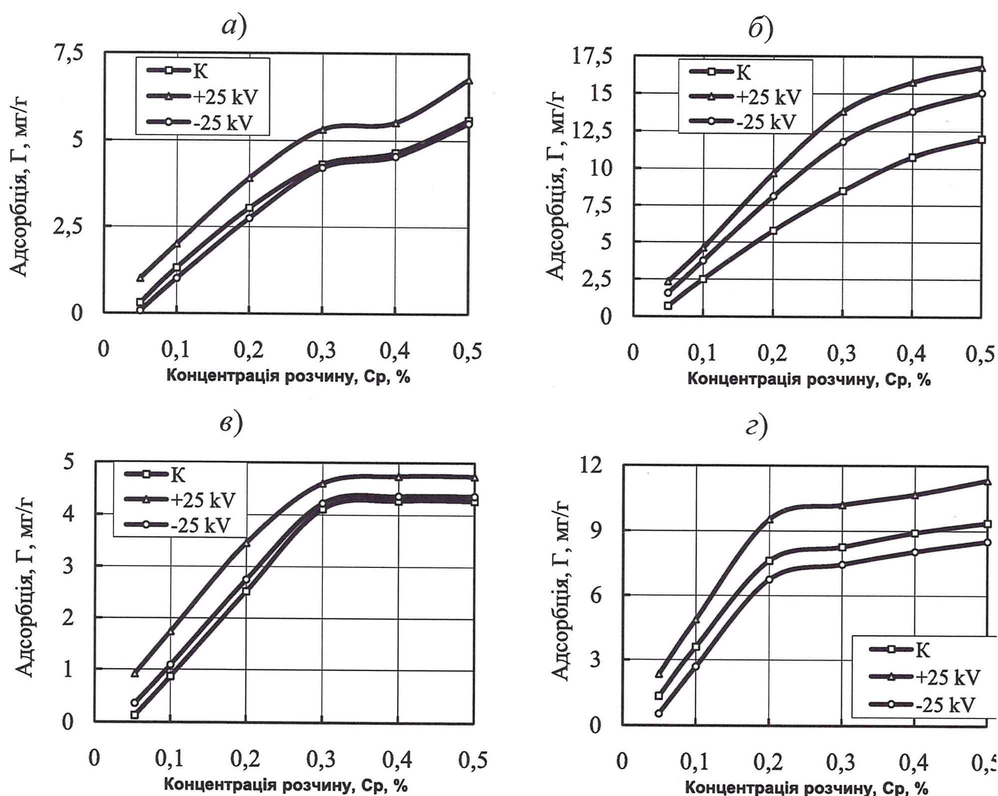


Рис. 3.5. *Адсорбція суперпластифікатора С-3 на мінеральних добавках: а) мелений кварц; б) шамотно-каоліновий пил, в) зола-винесення, г) мелений вапняк*

За даними ІЧС (IR-75 Specord, пресовані мінеральні порошки під тиском 10^9 Па з добавкою KBr) встановлено, що на поверхні мікрокремнезему, модифікованого сульфомеламіноформальдегідним конденсатом (СП FM-27), у порівнянні з вихідним зразком, зафіксовано додаткові смуги поглинання при 3340 і 1010 $см^{-1}$ (коливання груп CH_2OH), а також 1590, 1538 і 1180 $см^{-1}$ (коливання триазинового кільця) (рис. 3.6). При цьому інтенсивність даних смуг збільшується у разі попередньої обробки мікрокремнезему в полі коронного розряду при позитивному знаку коронуючого електрода, і навпаки – знижується при негативній короні. Це підтверджує гіпотезу, що основною рушійною силою адсорбції меламіноформальдегідного олігомеру, як і у випадку з поліметиленнафталінсульфонатом, є електростатична взаємодія аніонних функціональних груп поліелектроліту з центрами адсорбції поверхні твердої фази, спектр і концентрацію яких можна регулювати за допомогою електрофізичних впливів.

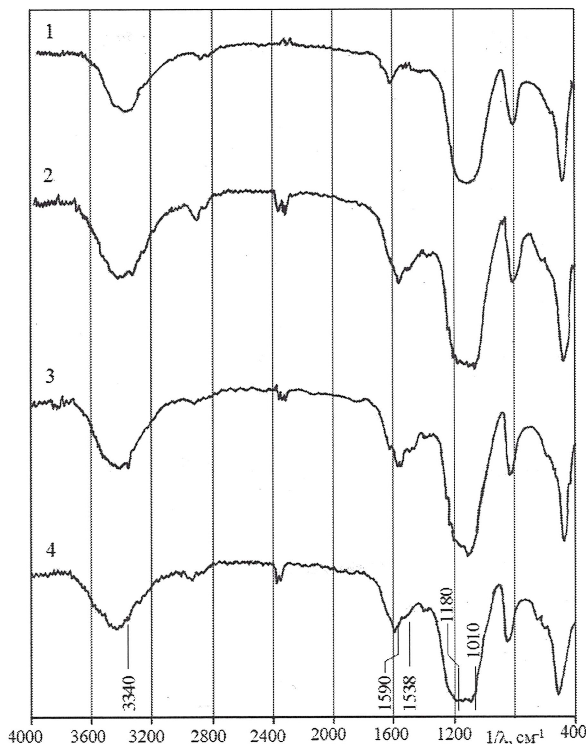


Рис. 3.6. *ІЧ-спектри мікрокремнезему, модифікованого меламіноформальдегідним конденсатом (суперпластифікатор FM-27 AS): 1 – мікрокремнезем вихідний; 2–4 – мікрокремнезем модифікований; 2 – контрольний зразок; 3 – мікрокремнезем, оброблений в полі коронного розряду (позитивний коронуючий електрод); 4 – те саме, негативний*

Величина адсорбції суперпластифікаторів мономінералами портландцементного клінкеру значно вище порівняно з мінеральними добавками, що пов'язано, передусім, з інтенсивним зростанням питомої поверхні твердої фази в процесі гідратації мінералів. Іншою причиною також може бути утворення хемосорбційних зв'язків з продуктами гідратації мінералів, зокрема з гідроалюмінатами, внаслідок чого молекули суперпластифікатора можуть бути в них інтеркальовані. Цим можна пояснити і максимальну адсорбційну здатність C_3A серед досліджених мономінералів портландцементного клінкеру при використанні в якості адсорбату як суперпластифікатора С-3, так і FM-34 (рис. 3.7; 3.8).

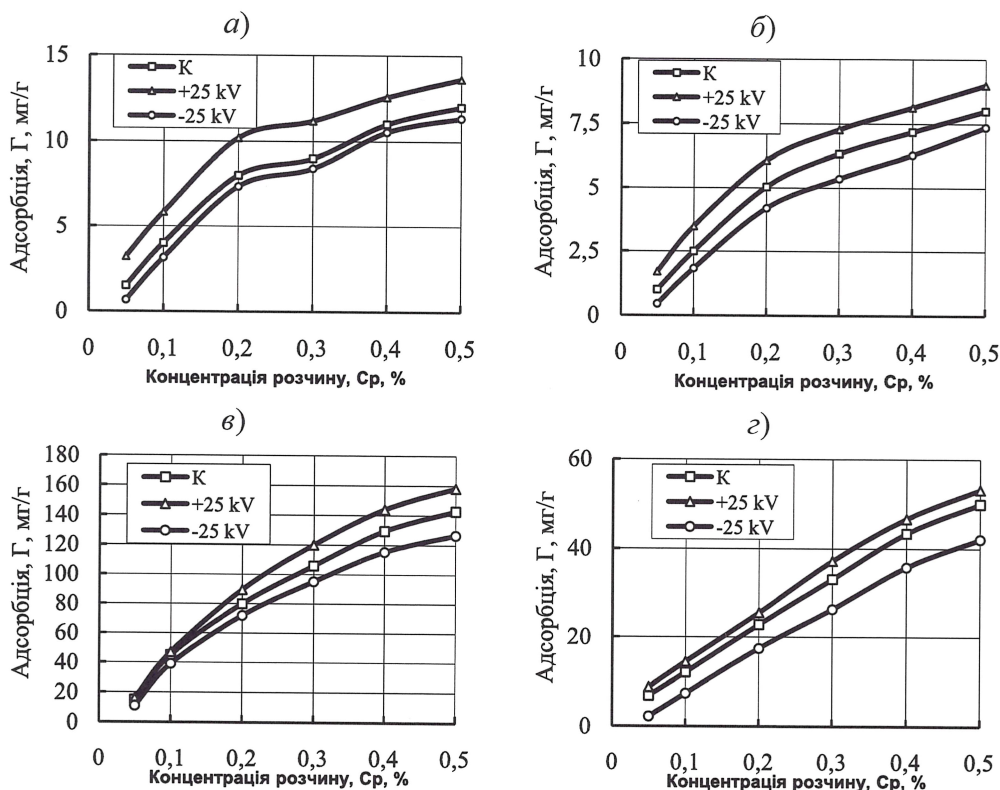


Рис. 3.7. *Адсорбція добавки суперпластифікатора С-3 на мономінералах цементного клінкеру: а) C_3S; б) β—C_2S, в) C_3A, г) $C_3A + CaSO_4 \cdot 2H_2O$*

У той же час закономірності адсорбції даних суперпластифікаторів на поверхні мономінералів портландцементу істотно відрізняються. Величина адсорбції поліметиленнафталінсульфонату (ПНС) на позитивно зарядженому трикальцієвому алюмінаті в 2,5 разу більше порівняно з модифікованим полікарбоксилатним ефіром (ПКЕ) (рис. 3.7, 3.8 в). Проте на силікатних фазах, що мають негативний заряд поверхні, адсорбція добавки С-3 менше, ніж добавки FM-34 (рис. 3.7, 3.8 а, б).

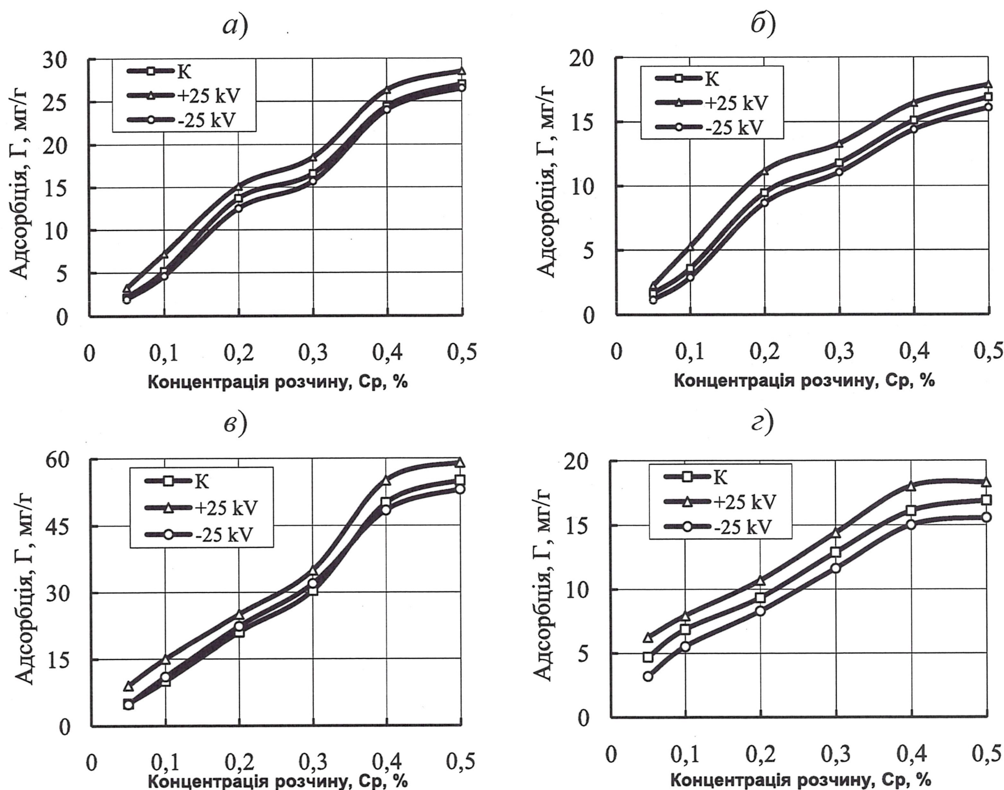


Рис. 3.8. *Адсорбція добавки суперпластифікатора FM-34 на мономінералах цементного клінкеру: а) C_3S; б) $\beta-C_2S$, в) C_3A, г) $C_3A + CaSO_4{\cdot}2H_2O$*

Отримані результати узгоджуються з положеннями про закономірності адсорбції поліелектролітів на поверхнях, що несуть електричний заряд [38].

Рушійною силою адсорбції аніонного поліелектроліту на протилежно зарядженій поверхні є виграш в ентальпії, обумовлений електростатичною взаємодією. Цим можна пояснити більш високу величину адсорбції молекул ПНС на трикальцієвому алюмінаті порівняно з ПКЕ.

В той же час низька адсорбція ПНС, що має високу щільність заряду аніона, на негативно заряджених силікатних фазах обумовлена електростатичним відштовхуванням, а достатньо висока адсорбція молекул ПКЕ з низькою щільністю заряду аніона на силікатних фазах свідчить про те, що рушійною силою адсорбції в цьому випадку є виграш в ентропії системи.

Обробка порошків мономінералів в полі коронного розряду призводить до зміни величини адсорбції порівняно з контрольними зразками. При цьому у випадку, коли знак коронуючого електрода позитивний, підвищується адсорбція добавок як на алюмінаті кальцію, так і в ще більшій мірі на силікатах кальцію. При негативному знаку коронуючого електрода адсорбція суперпластифікаторів на всіх мінералах клінкеру знижується.

Таким чином, можна вважати, що кількість адсорбованого суперпластифікатора у вигляді аніонного поліелектроліту значною мірою залежить від наявності позитивного заряду поверхні частинок. Обробка мінеральних порошків у високовольтному електростатичному полі коронного розряду, яка призводить до підвищення позитивного заряду поверхні, забезпечує збільшення величини адсорбції аніонних добавок-пластифікаторів і навпаки.

3.4. Вплив високовольтного електростатичного поля на реологічні властивості мінеральних порошків

Якісною відмінністю високодисперсних порошків від грубодисперсних є здатність перших утворювати стійкі розгалужені структури та агрегати, що обумовлено аутогезійними міжчастинковими взаємодіями. Аутогезія частинок може бути обумовлена різними силами – молекулярними, електричними, магнітними, капілярними, механічного зачеплення. Її величина залежить від природи матеріалу частинок, пружно-пластичних властивостей, розмірів, форми, шорсткості, наявності адсорбційних плівок, температури, вологості, ступеня зближення [39]. Електричні сили істотно вплива-

ють на аутогезію пилоподібних частинок. Залежно від конкретних умов ці сили можуть або збільшувати міцність пилових шарів, або надавати аерозольній масі підвищену рухливість. Наприклад, у випадку, коли дисперсні частинки попередньо заряджаються в електричному полі високої напруженості (електрофільтри, електросепаратори, трибоактиватори), електричні сили мають вирішальний вплив на аутогезійні взаємодії [25] та реологічні властивості дисперсних систем [40].

При біполярному зарядженні частинок, коли потоки аерозолів проходять через поле електричної корони в ізольованих камерах з різними знаками коронуючих електродів, подальше злиття потоків призводить до коагуляції частинок в результаті кулонівського тяжіння, яке діє на відстанях, що значно перевищують молекулярні сили. З іншого боку, якщо частинки заряджені однойменно, то між ними виникає кулонівське відштовхування, яке перешкоджає аутогезії і забезпечує псевдозрідження шару порошку [41]. У той же час при дуже близькому зближенні частинок з різними за величиною поверхневими потенціалами (однаковими за знаком) на поверхні частинки з меншим потенціалом індукується протилежний за знаком заряд, що представляє собою дзеркальне відображення вихідного заряду [42]. У цьому випадку поряд з силами відштовхування починають діяти сили тяжіння, при цьому останні можуть переважати і сприяти агрегації частинок. Однак сили дзеркального відображення і кулонівські сили будуть мати помітний вплив на аутогезію лише в тому випадку, коли заряди частинок досягають значної величини, тобто в результаті впливу зовнішнього електростатичного поля високої напруженості.

Для оцінки аутогезії сипучих матеріалів використовують низку непрямих характеристик, зокрема кут природного укосу, який визначається обміром контурів конуса, утвореного шляхом насипання матеріалу з певної висоти (рис. 3.9 а) або при витяганні шпателя з шару сипучого матеріалу (рис. 3.9 б). Цей кут відображає сумарний вплив аутогезії та внутрішнього тертя сипкого матеріалу [39]. Характер зміни аутогезії частинок до і після обробки в електростатичному полі оцінювали також за величиною насипної густини дисперсій.

Для визначення аутогезії використовували такі порошкові матеріали: шамотно-каоліновий пил, золу-винесення ТЕС, мелені й просіяні через

сито № 008 вапняк, кварцовий пісок, а також клінкер портландцементу. Попередньо перед визначенням величини кута природного укосу дисперсні порошки піддавалися сушінню протягом трьох годин при t = 105-110° C.

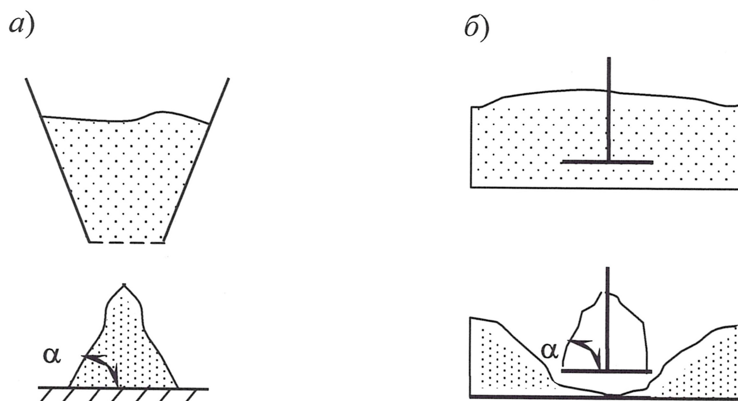


Рис. 3.9. *Схема визначення кута природного укосу дисперсних мінеральних речовин*

Встановлено, що максимальне абсолютне значення аутогезії за величиною кута природного укосу спостерігається для дисперсій з меленого вапняку, мінімальне – для золи-винесення (табл. 3.1).

Таблиця 3.1

Параметри поляризації дисперсних мінеральних речовин і величини аутогезії частинок

Вид мінеральної речовини	Параметри поляризації			Значення аутогезії частинок		
				$\rho_н$, кг/м³	α, град	
					способом	
	E, кВ/см	*I*, μА	*τ*, хв		*«шпателя»*	*«воронки»*
Без високовольтної обробки						
Вапняк	-	-	-	1069	60,8	53,5
Кварцовий пісок	-	-	-	1234	45,2	50,9

Продовження таблиці 3.1

Шамотно-каоліновий пил	-	-	-	605	48,7	53,5
Зола-винесення ТЕС	-	-	-	1135	25,0	27,5
Клінкер портландцементу	-	-	-	1292	41,2	50,9
Після високовольтної обробки						
Вапняк	18	15	2	1035	56,8	49,4
Кварцовий пісок	17	20	2	1214	41,3	48,3
Шамотно-каоліновий пил	17	15	2	585	39,5	52,5
Зола-винесення ТЕС	17,5	16	2	995	15,5	14,0
Клінкер портланд-цементу	17	15	2	1272	40,2	49,6

Це пов'язано, насамперед, з тим, що згідно з класифікацією сипучих матеріалів за аутогезією [39], мелений вапняк належить до групи порошків, що сильно злипаються, з величиною розривної міцності більше 600 Па, а зола-винесення – до групи пилоподібних матеріалів, що слабко злипаються (60-300 Па). Характерною відмінністю поляризованих в електричному полі коронного розряду дисперсій порівняно з контрольними зразками є більш низькі значення насипної густини й кута природного укосу.

Логічно припустити, що зниження аутогезії між дисперсними частинками мінеральних добавок сприятиме підвищенню реологічних характеристик як самих мінеральних порошків, так і бетонних сумішей з їх використанням.

3.5. Реологічні властивості бетонних сумішей з мінеральними добавками, активованими в електричному полі

Застосування електроактивованих дисперсних компонентів в складах бетонних сумішей може бути одним з чинників управління реологічними властивостями, структуроутворення і забезпечення необхідних показників якості штучних конгломератів.

Визначення показників ефективної в'язкості дрібнозернистих бетонних сумішей (склад на заміс, що відповідає об'єму циліндра віскозиметра, кг:

портландцемент – 1,0; кварцовий пісок – 2,0; мінеральна добавка – 0,2; В/Ц=0,4; 0,45; 0,5; 0,55 – у складах без суперпластифікаторів; В/Ц=0,2; 0,25; 0,3; 0,35 – при використанні суперпластифікаторів) здійснено з використанням кулькового вібровіскозиметра. Час спливання кульки у віскозиметрі фіксували електронним таймером з точністю ± 0,1 с. Показник вібров'язкості (ефективної в'язкості) розраховували за формулою:

$$\eta_v = \frac{2}{6\pi r v}\left[Mg + \frac{4}{3}\pi r^3 g(\rho_б - \rho_ш) - \frac{m}{2l}v^2\right], \qquad (1)$$

де M – маса додаткового вантажу, кг; m – маса кульки, кг; r – радіус кульки, м; v – швидкість спливання кульки на ділянці перетину стовпа бетонної суміші, м/с; $\rho_б$ і $\rho_ш$ – густина бетонної суміші і матеріалу кульки, відповідно, кг/м^3.

Результати досліджень свідчать про те, що додавання до складу бетонних сумішей мінеральних добавок меленого вапняку або шамотно-каолінового пилу замість частини цементу значно підвищує показник вібров'язкості (рис. 3.10), а меленого шлаку ТЕС – знижує (рис. 3.11). Попередня обробка вапняку в полі позитивної корони призводить до зниження ефективної в'язкості бетонної суміші переважно в діапазоні водоцементного відношення В/Ц=0,4...0,45, у більш рухомих сумішах цей ефект зменшується.

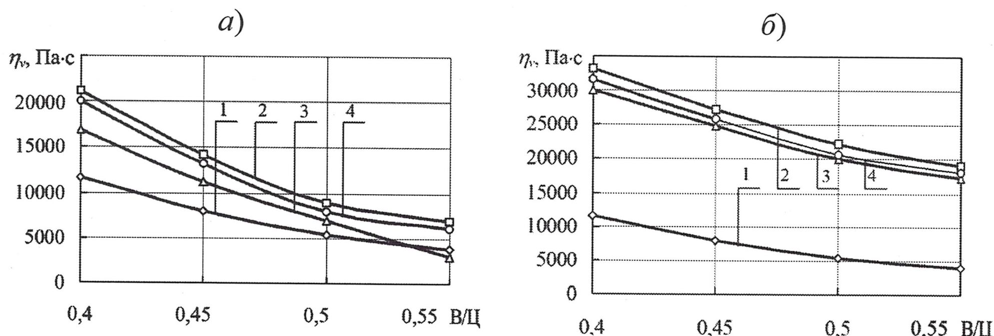


Рис. 3.10. *Залежність ефективної в'язкості бетонних сумішей, η_v, з добавкою меленого вапняку (а) і шамотно-каолінового пилу (б) від водоцементного відношення (В/Ц): 1 – контрольний склад (без добавки); 2 – бетонна суміш з мінеральною добавкою; 3 – обробка мінеральної добавки в полі позитивної корони; 4 – те саме, негативної*

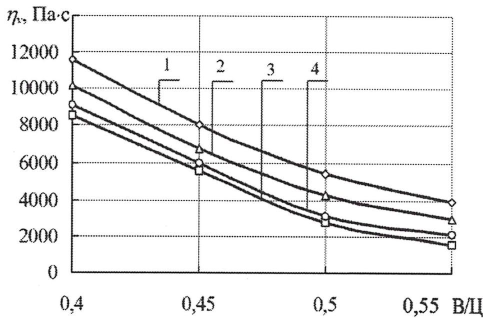


Рис. 3.11. *Залежність ефективної в'язкості бетонних сумішей, η_v, з добавкою меленого шлаку ТЕС (МШ) від водоцементного відношення (В/Ц): 1 – контрольний склад (без добавки); 2 – бетонна суміш з МШ; 3 – обробка МШ в полі позитивної корони; 4 – те саме, негативної*

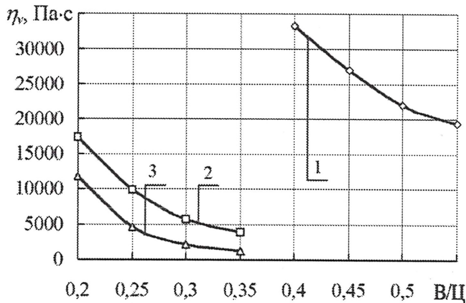


Рис. 3.12. *Залежність ефективної в'язкості бетонних сумішей, η_v, з добавкою шамотно-каолінового пилу і суперпластифікатора (СП) від водоцементного відношення, В/Ц: 1 – контрольний склад (без СП); 2 – бетонна суміш з добавкою С-3; 3 – те саме, СП FM-794*

Це пов'язано з тим, що в системі переважає інтегральний позитивний заряд поверхні твердої фази, що призводить до електростатичного відштовхування однойменно заряджених частинок. При наявності негативного знаку коронуючого електрода показники вібров'язкості практично не змінюються, тому що поряд з ростом абсолютної величини поверхневого заряду мінеральних добавок у бетонній суміші має місце контактування частинок з різними за знаком зарядами.

Обробка шамотно-каолінового пилу в полі коронного розряду практично не відбивається на зміні показників ефективної в'язкості бетонних сумішей. У цьому випадку електростатичного відштовхування частинок явно недостатньо для стабілізації системи внаслідок надто високої водопотреби добавки. Підвищення здатності до формування сумішей може бути досягнуто лише при додаванні до суміші суперпластифікатора. Так, при введенні до складу бетонної суміші, що містить мінеральну добавку шамотно-каолінового пилу, суперпластифікатора С-3 в кількості 0,7 % від маси цементу (у перерахунку на суху речовину) різко

знижується величина ефективної в'язкості, навіть при низьких значеннях водоцементного відношення. У більшій мірі цей ефект виявляється при введенні добавки модифікованого полікарбоксилатного ефіру FM-794 (рис. 3.12).

Електрообробка меленого шлаку ТЕС в полі коронного розряду як при позитивній, так і за негативної полярності коронуючого електрода, викликає невелике зниження ефективної в'язкості в усьому діапазоні значень водоцементного відношення. В той же час, незважаючи на прояв реологічного ефекту в бетонних сумішах, що містять електроактивовані мінеральні добавки, для забезпечення високої технологічності сумішей необхідне комплексне модифікування структури з використанням ефективних суперпластифікаторів.

3.6. Пуцоланова активність мінеральних добавок

При дослідженні пуцоланової активності компонентів золошлакової суміші Вуглегірської ТЕС – золи-винесення і меленого шлаку, встановлено, що, незважаючи на практично однаковий хімічний склад, ступінь кристалічності даних речовин значно відрізняється. Результати РФА (Дрон-3, напруга 40 кВ, струм розжарення 30 μА, швидкість зйомки 1°/хв, катод Cu_{α}(Ni)) показують, що зола-винесення містить значну кількість добре закристалізованих мінералів (характерні дифракційні відбиття кварцу, гематиту, муліту, польового шпату). В той же час рентгенограма меленого шлаку представлена плавною лінією з незначними за інтенсивністю піками кварцу. З цієї причини пуцоланова активність за поглинанням гідроксиду кальцію для золи-винесення становить 20 мг/г, для меленого шлаку – 29 мг/г. Добавка до складу дрібнозернистої бетонної суміші меленого шлаку, модифікованого суперпластифікатором С-3, замість частки портландцементу, призводить до підвищення межі міцності бетону при стиску як в пізні, так і в ранні терміни твердіння. Якщо ж замість меленого шлаку використовується зола-винесення такого ж ступеня дисперсності, то має місце уповільнення міцності бетону в ранньому віці. Зниження уповільнюючого впливу золи-винесення на кінетику зростання міцності бетону в ранні

терміни твердіння може бути досягнуте при її попередній обробці в електричному полі коронного розряду.

Ступінь гідратації золи-винесення визначали методом селективного розчинення (Selective dissolution method), запропонованого японськими вченими [39]. Він полягає у визначенні кількості золи-винесення, що не прореагувала в гідратованій цементно-зольній пасті, яка залишається після послідовного розчинення тонкоподрібненого цементного каменю розчинами 2N HCl і 5 % Na_2CO_3. Для розчинення компонентів, що містять іони Ca в негідратованому цементі і продуктах гідратації, до тонко подрібненого порошку цементного каменю додається 2 N розчин HCl. Після розчинення залишається гель, що складається з SiO_2, Al_2O_3, Fe_2O_3 і негідратованої золи. Після цього додається 5%-ний розчин Na_2CO_3 для розчинення SiO_2, Al_2O_3 і Fe_2O_3. В результаті у складі залишку присутньою є лише зола, що не прореагувала.

Встановлено, що обробка золи-винесення в полі коронного розряду підвищує ступінь гідратації її в 1,4 разу порівняно з неактивованим зразком. Цей ефект можна пояснити з позицій електроповерхневих взаємодій у цементній пасті, що твердіє. Обробка золи-винесення в полі коронного розряду при негативній полярності електрода призводить до посилення кислотних властивостей поверхні, що має відбиватися на активізації кислотно-основних реакцій у цементній пасті. Диференційний термогравіметричний аналіз (дериватограф Q-1500) штучного каменю показує, що загальні втрати маси цементного каменю з добавкою активованої золи на 9,5 % вище, ніж контрольного зразку. На кривих DTA зразків відмічені ідентичні ендотермічні ефекти, проте глибина эндоефекту в температурному інтервалі з максимумом 140...155° С, який відповідає процесу дегідратації гідросилікатного гелю (видалення вологи з низькоосновних гідросилікатів кальцію), більш інтенсивна для цементного каменю з добавкою активованої золи (рис. 3.13).

В той же час глибина ендопіку з максимумом 480...490° С (дегідратація гідроксиду кальцію) нижча, ніж у контрольного зразка. За даними РФА інтенсивність дифракційних відбитків портландиту для обох складів відрізняється несуттєво (рис. 3.14).

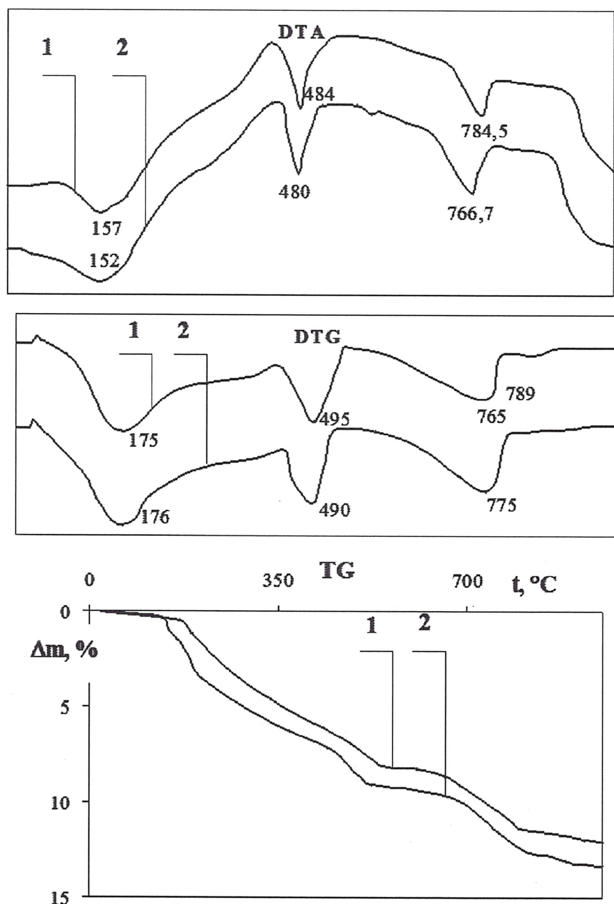


Рис. 3.13. *Диференціальний термогравіметричний аналіз зразків цементного каменю з добавкою золи-винесення: 1 – контрольний, 2 – активований*

Проте відносна інтенсивність ліній низькоосновних гідросилікатів кальцію цементного каменю з активованою золою порівняно з контрольним складом вище: d=0,304 нм – 1,67; 0,280 нм – 1,33; 0,182 нм – 2,3; 0,167 нм – 1,4. Це підтверджує гіпотезу про вплив активних центрів поверхні мінеральних добавок, концентрацію яких можна регулювати при обробці в полі коронного розряду, на процеси гідратації в'яжучої речовини.

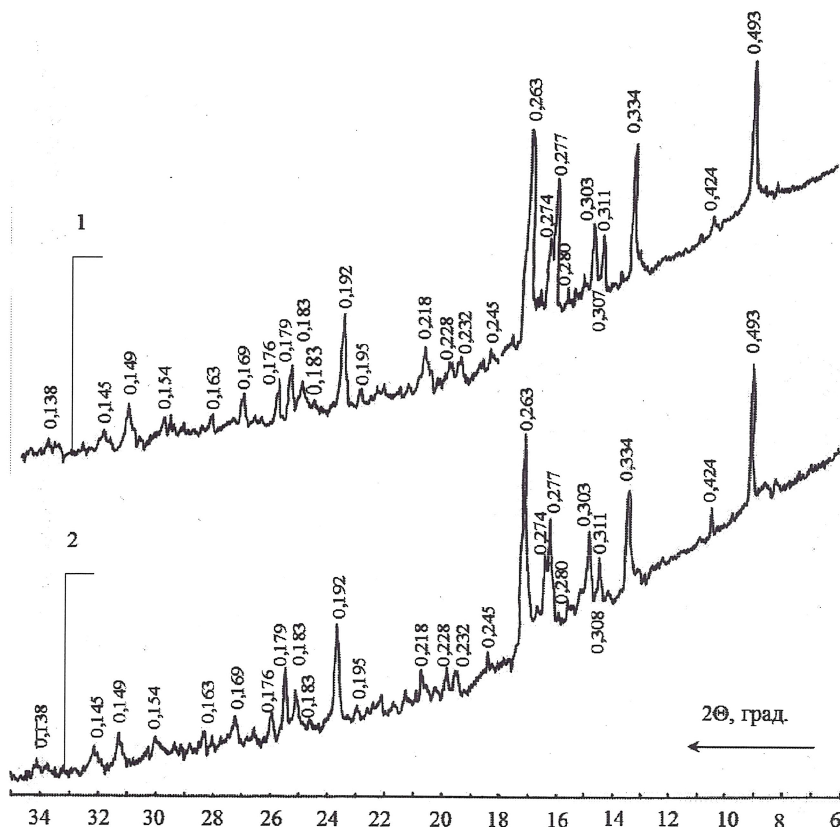


Рис. 3.14. *Рентгенофазовий аналіз зразків цементного каменю з добавкою золи-винесення: 1 – контрольний, 2 – активований*

Останнім часом як пуцоланова добавка широко застосовується термоактивований каолін (метакаолін) $Al_2Si_2O_7$ – аморфізований продукт дегідратації каолініту. Недоліком метакаоліну є висока водопотреба, а також значні витрати енергії на дегідратацію вихідної сировини. В зв'язку з цим перспективними є алюмосилікатні матеріали з відходів промисловості, зокрема шамотно-каоліновий пил (ШКП) обертових печей випалу шамоту.

Комплексом методів ДТГ, РФА, ІЧС, хімічного та седиментаційного аналізу встановлено, що ШКП містить до 20–25 % вихідного каолініту,

муліт, кристобаліт і, переважно, аморфізований каолініт. Питома поверхня ШКП складає 0,4-0,5 $м^2/г$. Вміст частинок розміром менше 20 мкм складає: для ШКП – близько 75%, для термоактивованого каоліну – 50%. Проте в останньому міститься значно більше частинок розміром менше 2,8 мкм – 22 проти 7%. Дослідження водопотреби змішаних в'яжучих показують, що збільшення вмісту обох добавок спричиняє пропорційне зростання нормальної густини тіста в'яжучих речовин. Однак зростання водопотреби при введенні ШКП значно нижче, ніж при додаванні метакаоліну, оскільки нормальна густина самих цих добавок складає відповідно 37,5 і 62%, що дозволяє додавати ШКП у більш великій кількості, ніж термоактивований каолін. Для підвищення пуцоланової активності ШКП рекомендується нетривала термічна обробка при температурі 750...800° С й електрична активація в полі коронного розряду, що забезпечує одержання модифікованого цементного каменю (80 % ПЦ + 20 % ШКП) з межею міцності при стиску на 48 % вище порівняно з контрольним складом (100 % ПЦ).

Таким чином, показано, що мінеральні добавки з відходів промисловості – зола-винесення та тонкоподрібнений шлак ТЕС, шамотно-каоліновий пил, мають достатньо високу пуцоланову активність, що підвищується в результаті електричної активації в полі коронного розряду. Ці добавки можуть служити компонентами комбінованих органо-мінеральних модифікаторів, частково заміщаючи дефіцитний кондиційний мікрокремнезем.

3.7. Високоміцні дрібнозернисті бетони з мінеральними добавками, активованими в електричному полі коронного розряду

Застосування електроактивованих дисперсних компонентів у складах бетонних сумішей може бути одним з факторів управління технологічними властивостями і структуроутворенням бетону. Так, встановлено, що зі збільшенням витрати мікрокремнезему у складі в'яжучого (ПЦ + МК), вихідна рухливість дрібнозернистої бетонної суміші (заповнювач – відсів подрібнення гранітного щебеню ВПЩ) за показником розпливу конуса на струшувальному столику знижується (табл. 3.2), що пов'язано з різким збільшенням питомої поверхні твердої фази.

Таблиця 3.2

Склад і рухливість бетонних сумішей

№ складу	Витрата компонентів, кг/м³						Рухливість (діаметр розпливу, мм)	
	ПЦ	МК	ВПЩ	FM-27*, л	В/Ц	В/В	початкова	через 30 хв.
1-К	675	275	1310	42,4	0,253	0,18	134	126
1-А							146 (+9 %)	140 (+11 %)
2-К	720	230	1330		0,238		142	134
2-А							151 (+6 %)	145 (+8 %)
3-К	760	190	1340		0,225		152	144
3-А							160 (+5 %)	153 (+6 %)
4-К	845	105	1370		0,202		160	151
4-А							167 (+4 %)	159 (+5 %)

* суперпластифікатор на основі меламінформальдегідного полімеру

Водночас величина відносного приросту показника рухливості бетонних сумішей, що містять дисперсні компоненти, активовані в полі коронного розряду (А), вище порівняно з аналогічними контрольними складами (К) при збільшенні вмісту мікрокремнезему. Ймовірно, це пов'язано з більшою питомою щільністю електричних зарядів у складах сумішей з високим вмістом ультрадисперсних частинок, що обумовлює посилення ролі кулонівських сил відштовхування між однойменно зарядженими частинками в стабілізації системи. Слід також зазначити, що через 30 хвилин після приготування бетонних сумішей, що містять суперпластифікатор, втрата рухливості порівняно з початковим значенням меншою мірою виявляється для сумішей з високим вмістом мікрокремнезему, попередньо обробленого спільно з портландцементом в полі коронного розряду з негативним знаком коронуючого електрода. Це може бути пов'язано зі зменшенням адсорбції суперпластифікатора у вигляді аніонного поліелектроліту на негативно зарядженій поверхні твердої фази

(рис. 3.6). У цьому випадку в системі забезпечується більший резерв суперпластифікатора, необхідного для підтримки рухливості бетонної суміші на заданому рівні протягом певного проміжку часу, що є дуже важливим для сумішей, що містять суперпластифікатори на основі сульфонафталін(меламін)формальдегідних конденсатів.

Встановлено, що максимальне значення межі міцності при стиску дрібнозернистого бетону контрольного складу з витратою цементу 845 кг/м³ становить 114 МПа, тоді як активація дисперсних компонентів в полі коронного розряду забезпечує досягнення бетоном такого ж значення при витраті цементу 730 кг/м³ (рис. 3.15). Для різних складів бетону, наведених у табл. 3.2, активація дисперсних мінеральних компонентів в електричному полі коронного розряду дозволяє зменшити витрати портландцементу на 13...15 %.

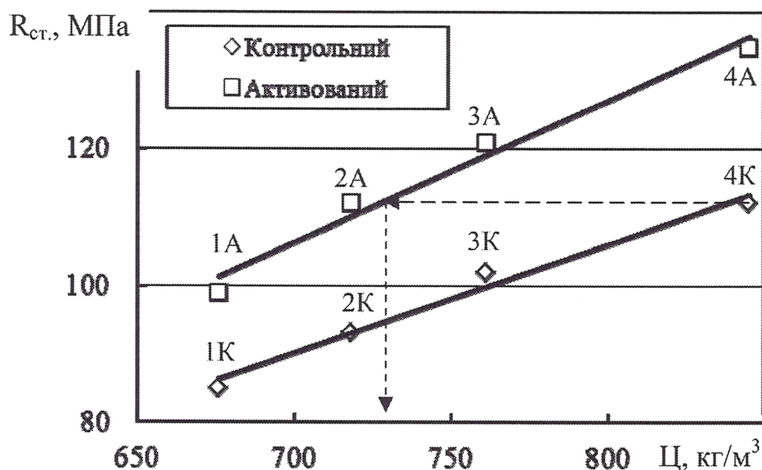


Рис. 3.15. *Залежність межі міцності бетону при стиску ($R_{ст.}$) від витрати портландцементу (Ц)*

Механічні і реологічні властивості модифікованих високоміцних бетонів в умовах короткочасного і тривалого навантаження досліджували на зразках двох складів. Бетон з крупним заповнювачем – склад 1, кг/м³: ПЦ I-42,5 Н – 545; ОММ (органо-мінеральний модифікатор) – 190; П (пісок) ($М_к$=2,2) – 660; Щ (щебінь) (5–20 мм) – 870; СП С-3 (у скла-

ді ОММ) – 3,8; СП FM-794 – 16,8 л; В/Ц – 0,31; дрібнозернистий бетон з відсівом подрібнення гранітного щебеню (ВПЩ) – склад 2, кг/м^3: ПЦ І-42,5 Н – 728; ОММ – 236; ВПЩ (0,14-5 мм) – 1036; З-В (зола-винесення) – 164; С-3 (у складі ОММ) – 4,7; FM-794 – 22,6 л; В/Ц – 0,26.

Дисперсні компоненти бетонних сумішей попередньо були оброблені в електричному полі коронного розряду при наступних режимах: портланд-цемент – U=+23 кВ; I=50 μА; компоненти ОММ – U=–22 кВ; I=35 μА.

Механічні і деформаційні характеристики високоміцних бетонів з крупним заповнювачем (склад 1) і дрібнозернистих бетонів (склад 2) становлять відповідно:

- міцність кубів (28 діб) – $\overline{R}_1 \approx \overline{R}_2$=118-122 МПа;
- призмова міцність (78 діб) – R_{b1}=100 МПа, R_{b2}=99,8 МПа;
- початковий модуль пружності – E_{b1}=40,1 ГПа, E_{b2}=44,1 ГПа;
- деформації усадки (201 доба) – $\overline{\varepsilon}_{b1}=64{,}3\cdot10^{-5}$, $\varepsilon_{b2}=47{,}4\cdot10^{-5}$;
- міра повзучості (201 доба, рівень навантаження $\eta=\sigma/R_b=0{,}6$) – $C_1=2{,}65\cdot10^{-5}$, $C_2=3{,}31\cdot10^{-5}$;
- граничні деформації повзучості ($\eta=\sigma/R_b=0{,}6$) – $\overline{\varepsilon}_{b1}=168\cdot10^{-5}$, $\overline{\varepsilon}_{b2}=188\cdot10^{-5}$,
- залишкові деформації при розвантаженні зразків – $\overline{\varepsilon}_{b1}=48{,}7\cdot10^{-5}$, $\overline{\varepsilon}_{b2}=46\cdot10^{-5}$.

Активація дисперсних компонентів бетонної суміші в полі коронного розряду забезпечує підвищення межі міцності при стиску високоміцного дрібнозернистого бетону в межах 15–20 %.

Таким чином, на основі теоретичних уявлень про механізм впливу високовольтної електростатичної активації дисперсних компонентів бетонних сумішей, зокрема в полі коронного розряду, на процеси формування мікроструктури і властивості бетонів, зроблено наукове обґрунтування можливості одержання високотехнологічних дрібнозернистих бетонів з високими показниками фізико-механічних та експлуатаційних властивостей. Запатентований спосіб активації дисперсних компонентів бетонної суміші в електричному полі коронного розряду впроваджено підприємством «Стакон», м. Донецьк, при виробництві залізобетонних виробів з модифікованих дрібнозернистих бетонних сумішей на основі композиційних цементів.

Література до розділу 3

1. *Сычев М.М.* Природа активных центров. Методы активации гидратации и твердения цементов / М.М. Сычев // Цемент. – 1992. – № 2. – 79–88 с.
2. *Челидзе Т.Л.* Электрическая спектроскопия гетерогенных систем / Челидзе Т.Л., Деревянко А.И., Куриленко О.Д. – К.: Наук. думка, 1977. – 231 с.
3. *Матвиенко В.А.* Электрические явления и активационные воздействия в технологии бетона / В.А. Матвиенко, С.М. Толчин. – Макеевка: РИС, 1998. – 154 с.
4. Интенсификация гидратации вяжущих с помощью электровоздействия / Бирюков А.И., Плугин А.Н., Реусов В.А., Чулков И.А. // Физико-химическая механика дисперсных систем и материалов. – К.: Наук. думка, 1980.
5. *Бирюков А.И.* Исследование влияния частоты электрического поля на твердение вяжущих / А.И. Бирюков, Арк.Н. Плугин, А.А. Старосельский // Коллоидный журнал. – 1970. – Т. XLII, вып. 2. – 326–329 с.
6. *Юткин Л.А.* ЭГЭ и его применение в горном деле / Л.А. Юткин // Строительные материалы, изделия и конструкции. – 1955. – № 9. – 13–15 с.
7. Aktivation des Betonanmachwasser / *A. Kudyakow, G. Semyonova, Y. Sarkisow [etc.]* // 13 Ibausil. Tagungbericht, Band 2. – Weimar, Deutschland, 1997. – S. 20501–20507.
8. *Кудяков А.И.* Бетон на цементной суспензии, активированной электрическими импульсами / А.И. Кудяков, Н.П. Душенин // Известия ВУЗов. Строительство. – 1997. – № 5. – 28–31 с.
9. *Верещагин В.И.* Влияние высоковольтного коронного разряда на гидратацию клинкерных минералов / В.И. Верещагин, О.В. Силкина // Цемент. – 1992. – № 1. – 4–8 с.
10. *Ким О.П.* О возможности получения ИСК с использованием коронного разряда / О.П. Ким, В.П. Цой, Я.А. Угренева // Фундаментальные

исследования и новые технологии в строительном материаловедении: всесоюз. конф., 23–25 мая 1989 г.: тезисы докл. – Ч. 4. – Белгород: БТИСМ, 1989. – 74 с.

11. *Матвиенко В.А.* Электростатическая поляризация на этапах формирования структуры цементного теста / В.А. Матвиенко, М.М. Сычев // Цемент. – 1988. – № 5. – 5–16 с.
12. *Матвиенко В.А.* Энергозатраты при поляризации бетонной смеси / В.А. Матвиенко, М.М. Сычев // Электронная обработка материалов. – 1990. – № 5. – 47–49 с.
13. *Зайченко Н.М.* Бетоны, электроактивированные на стадии вибрационного уплотнения: диссертация канд. техн. наук: 05.23.05 / Н.М. Зайченко – Макеевка: ДонГАСА, 1995. – 150 с.
14. *Вешневская В.Г.* Активация бетонной смеси электрическими разрядами малой мощности: диссертация канд. техн. наук: 05.23.05 / В.Г. Вешневская – Макеевка: ДонГАСА, 1996. – 168 с.
15. *Шамрина Г.В.* Цементные бетоны, активированные в электрическом поле на стадии перемешивания: диссертация канд. техн. наук: 05.23.05 / Г.В. Шамрина – Макеевка: ДонГАСА, 2001. – 172 с.
16. *Губарь В.Н.* Поляризационная активация заполнителей бетона: диссертация канд. техн. наук: 05.23.05 / В.Н. Губарь – Макеевка: МакИСИ, 1991. – 171 с.
17. *Нгалбиок А.А.* Электроактивационная технология силикатного бетона: Диссертация канд. техн. наук: 05.23.05 / А.А. Нгалбиок – Макеевка: ДонГАСА, 1999. – 137 с.
18. *Олофинский Н.Ф.* Электрические методы обогащения / Олофинский Н.Ф. – [изд. 3-е, перераб. и доп.]. – М.: Недра, 1970. – 522 с.
19. Основы электрогазодинамики дисперсных систем / И.П. Верещагин, В.И. Левитов, Г.З. Мирзабекян, М.М. Пашин. – М.: Энергия, 1974. – 480 с.
20. *Тэнэсеску Ф.* Электростатика в технике / Ф. Тэнэсеску, Р. Крамарюк. – [пер. с рум.]. – М.: Энергия, 1980. – 296 с.
21. Пат. 26894 Україна, МПК E 04 G 21/04. Пристрій для електростатичної активації цементу: Пат. 26894 Україна, МПК E 04 G 21/04 М.М. Зайченко,

М.М. Голоденко, О.К. Халюшев (Україна). – № u200705931; Заявл. 29.05.07; Опубл. 10.10.07, Бюл. № 16. – 4 с.: іл.
22. Пат. 30862 Україна, МПК E 04 G 21/04. Пристрій для формування сфероїдального цементу: Пат. 30862 Україна, МПК E 04 G 21/04 М.М. Зайченко, М.М. Голоденко, О.К. Халюшев (Україна). – № u200713666; Заявл. 06.12.07; Опубл. 11.03.08, Бюл. № 5. – 4 с.: іл.
23. Дымовые электрофильтры / Левитов В.И., Решидов И.К., Ткаченко В.М.; под ред. В.И. Левитова. – М.: Энергия, 1980. – 448 с.
24. *Zaichenko N.* The effect of electrostatic activation parameters on the rheologic and strength properties of fine-grained concrete / N. Zaichenko, N. Golodenko, A. Khalyushev // J. of Civil Eng. and Manag. – 2007. – Vol. 13, No 3. – P. 237-244.
25. *Зимон А.Д.* Адгезия пыли и порошков / Зимон А.Д. – М.: Химия, 1976. – 432 с.
26. *Леб Л.* Статическая электризация / Леб Л. – М.-Л.: Госэнергоиздат, 1963. – 408 с.
27. *Гороховатский Ю.А.* Термоактивационная спектроскопия высокоомных полупроводников и диэлектриков / Гороховатский Ю.А., Бордовский Г.А. – М.: Наука, 1991. – 248 с.
28. Влияние межфазных электрических потенциалов на пластическую прочность концентрированных дисперсных систем / Ю.И. Мустафин, Г.Д. Дибров, В.А. Селезнев, С.А. Щербак // Реология бетонных смесей и ее технологические задачи: IV Всесоюз. симп., 19–21 окт. 1982 г.: тезисы докл. – Юрмала, 1982. – Ч. II. – 184–187 с.
29. Влияние электроповерхностных явлений на процессы твердения цементного камня и бетона / В.И. Бабушкин, Е.В. Кондращенко, Т.А. Костюк [и др.] // Мат-лы II Всероссийской конф. по бетону и железобетону. – М., 2005. – 19–23 с.
30. *Elakneswaren Y.* Zeta potential study of paste blends with slag / Y. Elakneswaren, T. Nawa, K. Kurumisawa // Cem. Concr. Comp. – 2009. – Vol. 31, No 1. – 72–76 p.
31. *Kong H.J.* Effects of a strong polyelectrolyte on the rheological properties of concentrated cementitious suspensions / H.J. Kong, S.G. Bike, V.C. Li // Cem. Concr. Res. – 2006. – Vol. 36, No 5. – 851–857 p.

32. Электрокинетические явления при твердении и коррозии цементного камня / Ведь Е.И., Жаров Е.Ф., Попов В.В., Голодникова А.Н. // Строительные материалы, детали и изделия. – К.: Будівельник, 1975. – Вып. 19. – 125–130 с.
33. *Плугин А.Н.* Коллоидно-химические основы прочности и долговечности бетона и конструкций / А.Н. Плугин, А.А. Плугин // Строительные материалы. – 2007. – № 7. – 68–71 с.
34. *Сычев М.М.* Природа активных центров и управление элементарными актами гидратации / М.М. Сычев, В.М. Сычев // Цемент. – 1990. – № 5. – 6–10 с.
35. Исследование кислотно-основных свойств поверхности хромсодержащего кремнезема, синтезированного методом молекулярного наслаивания / А.П. Нечипоренко, В.А. Гребенщикова, А.А. Малыгин, С.И. Кольцов // ЖОХ. – 1981. – Т. LI, вып. 8. – 1695–1699 с.
36. Управление свойствами цементных смесей природой заполнителя / П.Г. Комохов, Л.Б. Сватовская, Н.Н. Шангина, А.П. Лейкин // Изв. ВУЗов. «Строительство». – 1997. – № 9. – 1–54 с.
37. Mikanovic N. Influence of superplasticizres on the rheology and stability of limestone and cement pastes / N. Mikanovic, C. Jolicoeur // Cem. Concr. Res. – 2008. – Vol. 38, No 7. – 907–919 p.
38. *Plank J.* Experimental determination of the effective anionic charge density of polycarboxylate superplasticizers in cement pore solution / J. Plank, B. Sachsenhauser // Cem. Concr. Res. – 2009. – Vol. 39, No 1. – 1–5 p.
39. *Андрианов Е.И.* Методы определения структурно-механических характеристик порошкообразных материалов / Е.И. Андрианов – М.: Химия, 1982. – 256 с.
40. *Дейнега Ю.Ф.* Дисперсные системы в электрических полях / Ю.Ф. Дейнега // Украинский химич. журнал. – 2001. – Т. 67, № 3. – 3 – 18 с.
41. *Мяздриков О.А.* Электродинамическое псевдоожижение дисперсных систем / О.А. Мяздриков. – Л.: Химия, 1984. – 160 с.
42. Капиллярная химия; [пер. с японск. А.В. Хачоян] / Под ред. К Тамару. – М.: Мир, 1983. – 272 с.

43. Effect of fly ash on autogenous shrinkage / P. Termkhajornkit, T. Nawa, M. Nakai, T. Saito // Cem. Concr. Res. – 2005. – Vol. 35, No 3. – 473 – 482 p.

4. МЕТОДОЛОГІЯ БАГАТОПАРАМЕТРИЧНОГО ПРОЕКТУВАННЯ СКЛАДІВ БУДІВЕЛЬНИХ КОМПОЗИЦІЙНИХ МАТЕРІАЛІВ (БКМ) З НАПЕРЕД ЗАДАНИМИ ВЛАСТИВОСТЯМИ

4.1. Основні задачі і особливості багатопараметричного проектування БКМ (на прикладі цементних бетонів)

Проектування складів будівельних композиційних матеріалів (БКМ) – ключова технологічна задача, рішення якої визначає рівень експлуатаційної надійності конструкцій та споруд і ступінь раціонального використання ресурсів, витрачених на їх виготовлення і зведення.

Актуальними напрямками розвитку методології проектування складів БКМ є:

- збільшення «прогнозуючої здатності» розрахункових методик, тобто можливості більш повного врахування технологічних факторів і проектних вимог до бетону;
- підвищення ефективності алгоритмів розрахункових методик, їх точності і швидкодії.

Багатопараметричне проектування складів БКМ – визначення таких їх складів, які забезпечують комплекс їх нормованих параметрів при заданих умовах оптимальності.

Характерними і найбільш важливими для будівництва БМК є цементні бетони. Основні методологічні принципи багатопараметричного проектування складів бетонів справедливі і для інших БКМ.

Найбільш загальний підхід до проектування складів бетону заснований на кількісному врахуванні взаємозв'язків типу властивість – структура – склад бетону шляхом аналізу і спільного рішення рівнянь, що зв'язують показники властивостей бетону з параметрами його структури.

Оптимальна структура бетону – це структура, що забезпечує комплекс необхідних властивостей при виконанні заданих умов оптимальності (мінімальна витрата цементу, мінімальна вартість бетонної суміші та ін.). Відповідно до цієї умови склади бетону можуть істотно відрізнятися при різних умовах оптимальності.

При заданих вихідних матеріалах і технологічних режимах критерієм оптимізації складів є витрата цементу. При проектуванні складів бетонів, що містять добавки, мінімізація витрати цементу і, відповідно, вартості бетону досягається не тільки оптимізацією співвідношення заповнювачів, але і вибором оптимального виду і відповідно витрати добавок. Додаткові можливості для оптимізації відкриваються при альтернативних умовах, пов'язаних з вибором вихідних матеріалів, режимів змішування, ущільнення і твердіння бетону. В таких задачах мінімізація вартості бетону може не збігатися з мінімізацією витрати цементу. Зокрема, при мінімізації вартості бетону може виявитися нераціональним застосування дорогих добавок, високоміцних цементів, ефективних з позицій зниження витрати цементу.

Послідовно аналізуючи вартісні моделі і розширюючи коло включених в них факторів, можливо оптимізувати весь комплекс технологічних параметрів, що впливають на склад бетону. При такому системному підході оптимізація складів бетону проводиться спочатку при заданих, а потім при оптимальних показниках якості компонентів і технологічних параметрів виготовлення бетонної суміші і виробів з неї.

Методологія системного аналізу дозволяє виконувати оптимізацію складів бетону (при оптимальному класі бетону за міцністю) при урахуванні інших його нормованих властивостей. При цьому одночасно вибираються ефективні при заданому критерії конструктивні параметри – ступінь і характер армування, розміри перерізу та ін., а оптимізація складів розглядається не як звичайно на 1м^3 бетонної суміші, а на конкретну конструкцію або споруду.

Відомо зокрема, що зі збільшенням міцності бетону для ряду конструкцій можна зменшити його витрату і відповідно вартість. Для таких конструкцій застосування високоміцних бетонів в кінцевому рахунку виявляється ефективним і з позицій витрати цементу, хоча зі збільшенням міцності бетону росте витрата цементу на 1 м^3 бетонної суміші.

Практика допускає застосування різноманітних критеріїв оптимальності складів БКМ (табл.4.1). Критерії оптимальності в задачах оптимізації структури БКМ можуть прагнути до деякого абсолютного або умовного екстремуму, а в багатокритеріальних задачах вони знаходяться в компромісній області.

Таблиця 4.1

Основні критерії оптимальності при проектуванні складів бетону

Питома витрата ресурсу (на 1 $м^3$ суміші, конструкції, споруди): $X \to min$.
Відношення питомої витрати ресурсу до показника властивості БКМ (P_i): $X/P_i \to min$.
Питомий вартісний показник*: $C \to min$, де C – вартість 1 $м^3$ БКМ, конструкції, споруди, ресурсів; приведені витрати й ін.
Відношення питомих вартісних показників для даного БКМ (C) і БКМ еталонного складу (C_o): $C/C_o \to min$.
Відношення питомих вартісних показників і показників властивостей (або навпаки)*: $C/P_i \to min$ (або $P_i/C \to max$).
Відношення показників властивості БКМ (P_i) до питомої витрати матеріального або енергетичного ресурсу, необхідного для його виготовлення (X): $X/P_i \to max$, де X – витрата цементу, заповнювачів, добавок, теплової, електричної енергії та ін.
Відношення показників властивості для даного БКМ (P_i) і БКМ еталонного складу (P_o): $P_i/P_o \to max (min)$.
Показник властивості (комплексу, співвідношення властивостей) БКМ (P_i): $P_i \to max (min)$, де P_i – рухомість бетонної суміші, міцність, морозостійкість, усадка та ін.

Примітка: *критерій оптимальності розглядається при обов'язковому забезпеченні заданих показників властивостей.

Прагнення до екстремального значення критерію оптимізації складу характерно особливо для задач, коли критерій представлений відношенням, наприклад, показника властивості бетону до його вартості або витрати цементу (енергетичного ресурсу).

Характерними при оптимізації складів бетону є задачі, що передбачають досягнення умовного екстремуму, тобто максимально (мінімально) можливого значення критерію при заданих обмеженнях (наприклад, мінімально можливої об'ємної концентрації цементного каменю при заданих значеннях міцності бетону, легкоукладальності бетонної суміші).

Оптимальний склад бетону, також як і його структура, знаходиться в компромісній області, коли вона визначається двома або більше критеріями оптимальності. При постановці оптимізаційних задач необхідно враховувати взаємозв'язок різних критеріїв оптимізації. Коли критеріями оптимізації служать показники властивостей бетону, то залежності між ними обумовлені взаємозв'язками відповідних структурних параметрів, що обумовлюють розглянуті властивості. Збіг векторів зміни властивостей і їх оптимальних значень можливий за пропорційної зміни відповідних структурних параметрів. Відношення, наприклад, щільності цементного каменю в бетоні (X) до об'ємної концентрації цементного каменю (C) є деякою функцією витрати цементу і В/Ц: $X/C = f(Ц, В/Ц)$. Відповідно, властивості, обумовлені цими параметрами (група міцнісних властивостей, усадка, екзотермія й ін.), «жорстко» зв'язані між собою при зміні В/Ц і Ц=const.

Задачі багатопараметричного проектування складів бетону можна розділити на три підгрупи: з нормованими параметрами, однозначно зв'язаними з міцністю бетону при стиску; з нормованими параметрами, неоднозначно зв'язаними з міцністю при стиску; з нормованими параметрами, не зв'язаними з міцністю при стиску.

У першу підгрупу входять, наприклад, задачі з різними нормованими показниками міцності бетону. При розрахунку складів таких бетонів спочатку знаходять визначальний параметр із нормованих властивостей бетону, відповідну йому міцність при стиску а потім встановлюють мінімально можливе Ц/В, що забезпечує весь набір властивостей. Під «визначальним параметром» розуміється такий нормований параметр, досягнення якого

припускає одночасно досягнення й всіх інших параметрів, зазначених в умові задачі. Наприклад, з рис. 4.1 випливає: якщо нормуються міцність при стиску $R_{ст} \geq 20$ МПа, розтягу при згині $R_{р.з} \geq 8{,}3$ МПа і розтягу при розколюванні $R_{р.р} \geq 7{,}9$ МПа, то, очевидно, що визначальним параметром є $R_{р.р}$ і необхідне Ц/В, що забезпечує всі три показники властивостей, дорівнює 2.1.

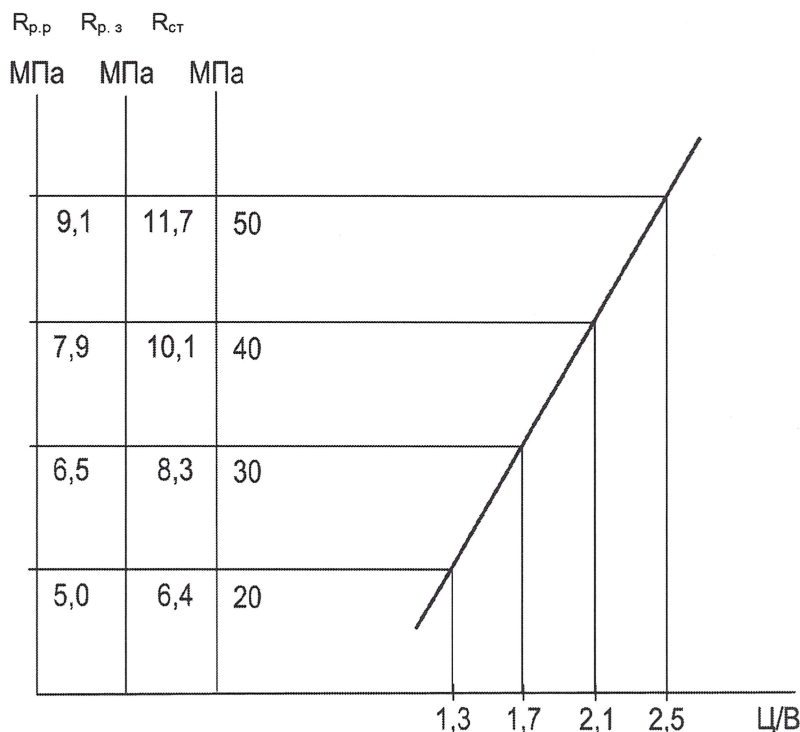


Рис. 4.1. *Вплив Ц/В на міцність при стиску ($R_{ст}$), розтяг при згині ($R_{р.з}$) і розтяг при розколюванні ($R_{р.р}$)*

Принциповою особливістю таких задач є існування області Ц/В, в межах якої знаходиться Ц/В, що забезпечує всі нормовані показники. Чим вужча ця область (для розглянутого прикладу область Ц/В – 1,3...2,1) (рис. 4.1), тим ближче є склад до оптимального і Ц $\rightarrow$ min. Для досяг-

нення цієї умови можуть використовуватися різні технологічні прийоми: введення добавок-регуляторів властивостей, зміна умов твердіння, підбір вихідних матеріалів та ін.

Нормованими параметрами в задачах другої підгрупи, поряд з міцністю при стиску, можуть бути повзучість, морозостійкість, тепловиділення тощо.

На рис. 4.2 показаний приклад взаємозв'язку повзучості і вмісту цементного каменю в бетоні при $R_{ст}$=const. Міру повзучості бетону розраховували за формулою, запропонованою Європейським комітетом з бетону:

$$C_{m(28)} \frac{k \cdot В / Ц (В + 0.33 Ц)}{\sqrt{10 R_{ст}}}, \qquad (4.1)$$

де k – коефіцієнт, що залежить від розмірів перерізу елементу (r) і вологості навколишнього середовища (θ); В і Ц – відповідно витрата води і цементу, кг/м^3. Наприклад, при r = 2.5 см, θ = 70%, коефіцієнт k = $0.92 \cdot 10^{-6}$.

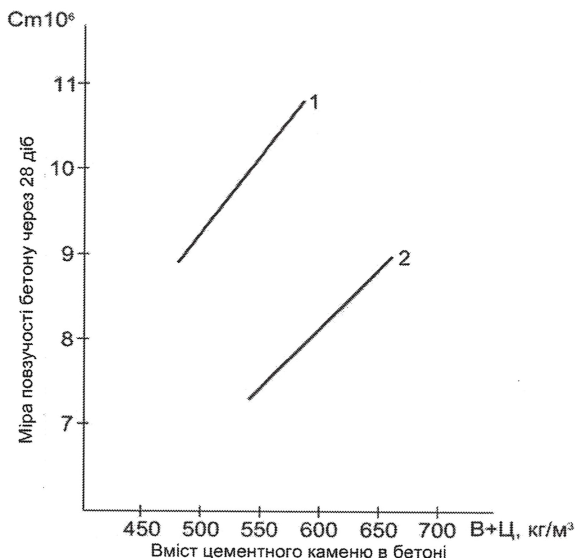


Рис. 4.2. *Вплив вмісту цементного каменю в бетоні на міру повзучості: 1 – $R_{ст}$ = 20 МПа; 2 – $R_{ст}$ = 30 МПа*

З формули (4,1) і рис. 4.2 випливає, що при постійному В/Ц, а отже міцності бетону, повзучість його може істотно відрізнятися в залежності від вмісту цементного каменю. Аналогічно можна показати неоднозначність залежності міцності бетону з групою властивостей, обумовлених в основному капілярною пористістю (водопоглинання, морозостійкість та ін.). Зменшення В/Ц і зростання кількості зв'язаної води знижує капілярну пористість, але при цьому підвищення витрати цементу приводить до збільшення об'єму цементного каменю в бетоні і дещо підвищує пористість. Параметри, нормовані в багатопараметричних задачах, можуть формуватися під впливом як однакових, так і істотно інших технологічних факторів. У вищенаведеному прикладі міцність при стиску і повзучість визначаються насамперед водоцементним відношенням.

Також водоцементне відношення є основним фактором впливу у випадку, якщо нормуються міцність і морозостійкість (особливо коли не використовується повітрявтягувальна добавка). Однак, на відміну від задач першої підгрупи, в даному випадку нормовані параметри зв'язані менш жорстко.

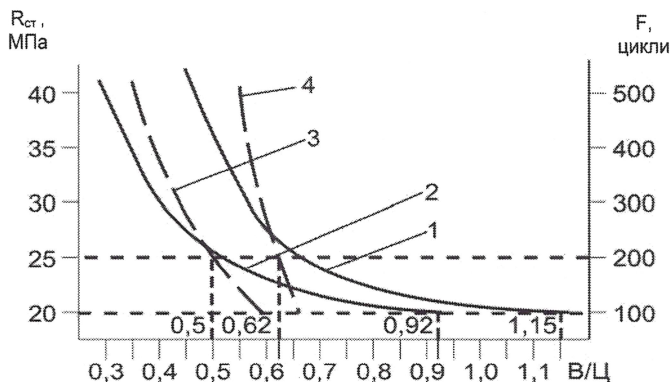


Рис. 4.3. *Зміна В/Ц залежно від заданих значень міцності і морозостійкості бетону: 1 – крива $R_{ст}$ без втягнутого повітря; 2 – з 20 л втягнутого повітря (міцність розрахована для $R_{ц}$ = 50 МПа); 3 – крива морозостійкості бетону без втягнутого повітря; 4 – з 20 л втягнутого повітря*

Для рішення задач даної підгрупи, так само як і попередньої, встановлюється область В/Ц або Ц/В, що забезпечує нормовані параметри, розглядаються технологічні шляхи її звуження й остаточно необхідне значення нормованого В/Ц.

Потужним засобом зменшення «ножиць» по В/Ц у морозостійких бетонах є залучення повітря. Характерно при цьому, що значно збільшуючи В/Ц для досягнення заданої морозостійкості, втягнуте повітря в той же час зменшує В/Ц з умови міцності. При цьому загальний позитивний ефект зменшення витрати цементу може бути досить значним, особливо в бетонах з високими значеннями морозостійкості при помірному нормованому значенні міцності.

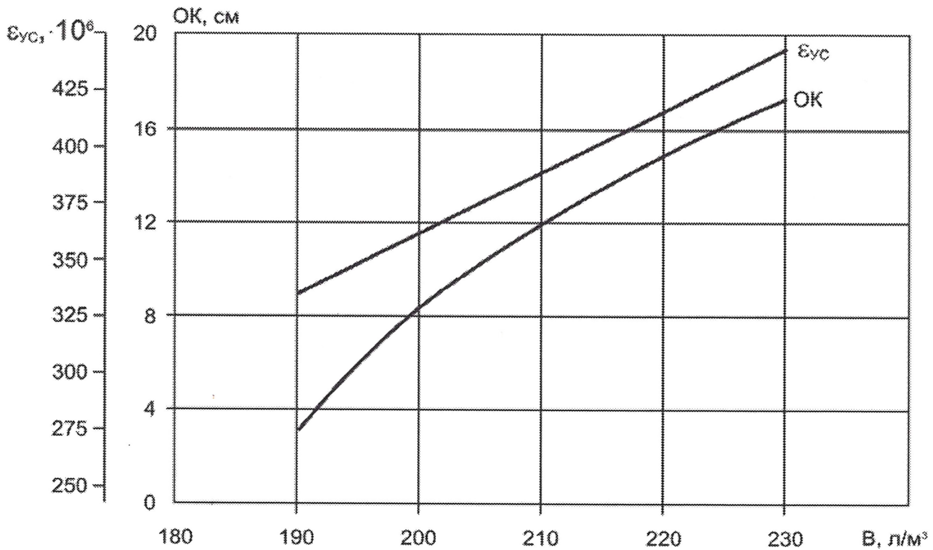


Рис. 4.4. *Вплив водовмісту на рухливість бетонної суміші і усадку:*
Примітка. *Залежність ОК від В прийнята для рядових матеріалів; усадка бетону $\varepsilon_{ус}$ розрахована по формулі $\varepsilon_{ус} \cdot 10^6 = 0{,}125B\sqrt{B}$*

З рис. 4.3, зокрема, випливає, що $R_{ст}$=20 МПа і F200 забезпечуються без добавки втягнутого повітря при В/Ц=0,5, із введенням втягнутого повітря В/Ц=0,62. При цьому величина «ножиць» по В/Ц у першому випадку складає 0,31, а в другому 0,1. Аналогічно «ножиці» з витрати води

утворюють, наприклад, показники легкоукладальності бетонної суміші й усадка бетону (рис. 4.4). Це вимагає включення в алгоритми задач багатопараметричного проектування складів бетону спеціальних обчислень, зв'язаних з визначенням таких значень параметрів суміші, що забезпечують весь комплекс нормованих властивостей.

Зменшення інтервалів необхідних параметрів суміші і зрушення їх у бік, що забезпечує мінімально можливу витрату цементу, є задачею оптимізації складів бетону.

Для ряду задач проектування складів бетону (наприклад, легких бетонів) В/Ц не є визначальним чинником, що забезпечує комплекс нормованих властивостей. Для таких задач варто знаходити інший, істотний для всіх нормованих властивостей фактор. Наприклад, «приведене В/Ц», яке враховує при розрахунку складів легких бетонів додатково об'єм пор пористих заповнювачів. Визначення необхідного значення цього фактора стає головною задачею розрахунку складів.

Розробка досить загального і доступного розрахунково-експериментального методу проектування складів бетонних сумішей із заданою легкоукладальністю і міцністю бетону стала можливою завдяки використанню ряду допущень, зроблених на основі фізичних закономірностей, обумовлених впливом структури бетону на його властивості. Такими закономірностями є закон (правило) водоцементного відношення, правило сталості водопотреби бетонних сумішей, правило оптимального вмісту піску та ін. Дані закономірності можуть бути використані і при багатопараметричному проектуванні складів бетону. При цьому загальна схема методу наступна:

1. З урахуванням проектних вимог до бетону, технологічних умов і техніко-економічного аналізу вибираються вихідні компоненти бетонної суміші та її легкоукладальність.
2. У тих випадках, коли нормуються властивості бетону, зв'язані з міцністю бетону при стиску $R_{ст}$ (міцність при розтягу, згині, модуль пружності та ін.), визначається значення останньої, що забезпечує задані властивості.
3. З урахуванням активності цементу, особливостей заповнювачів, умов тверділня й інших факторів визначається Ц/В, що забезпечує задані властивості.

4. Для досягнення необхідного показника легкоукладальності, і при необхідності, забезпечення інших властивостей бетонної суміші і бетону (наприклад, усадки) при використанні даних вихідних матеріалів і добавок, визначається витрата води (В). При цьому у випадку виходу за межі правила сталості водопотреби витрата води коригується з урахуванням Ц/В.
5. При нормуванні морозостійкості бетону розраховується необхідний обсяг емульгованого повітря й уточнюється необхідне Ц/В.
6. При знайдених значеннях В і Ц/В перевіряється можливість досягнення нормованих властивостей, що визначаються цими двома технологічними параметрами. У випадку недосягнення нормованих параметрів здійснюється додаткове коригування В і Ц/В з використанням, при необхідності, спеціальних технологічних прийомів (введення добавок та ін.).
7. Розраховується на основі остаточно знайдених Ц/В і В витрата цементу і перевіряється виконання обмежень, зв'язаних з витратою цементу (тепловиділення, стійкість до корозії та ін.).
8. Розраховується склад дрібного і крупного заповнювача при введенні декількох фракцій, а потім їх витрати. При виборі співвідношення заповнювачів поряд з досягненням найкращої легкоукладальності і міцності беруться до уваги й інші умови (підвищена водонепроникність, товщина конструкції, ступінь армування та ін.).
9. Розглядається можливість використання різних технологічних рішень, спрямованих на економію цементу, зниження енерговитрат, зменшення вартості бетонної суміші.

Основні задачі проектування оптимальних складів бетону можна вирішувати кібернетичним і структурно-фізичним методами. *Кібернетичний метод* передбачає використання математичних моделей, отриманих за принципом «чорного» або «сірого» ящика, і опис взаємозв'язків між параметрами «виходу» та «входу» системою рівнянь регресії. В задачах технології бетонів та інших композиційних матеріалів кібернетичний метод при прогнозуванні властивостей матеріалів та проектуванні їх складів реалізується за допомогою методів математичного планування експериментів, що дозволяє отримати необхідні експериментально-статистичні

моделі. Основною перевагою кібернетичного методу є висока точність прогнозу поведінки складної системи з певним набором контрольованих факторів за інтерполяційними моделями. Статистичні поліноміальні моделі мають просту структуру. За нею можна швидко оцінити вплив кожного з досліджуваних факторів. Такі моделі дозволяють легко здійснювати оптимізацію, характер рівнянь полегшує пошук екстремуму. Однак при числі регульованих факторів більше п'яти-шести, різко зростають об'єм експериментальних робіт і помилки вимірювань. Крім того, за допомогою поліноміальних моделей інтерполяційні розрахунки строго правомірні лише в обраному факторному просторі, хоча і можливий деякий екстраполяційний прогноз. Це приводить до відомої локальності таких моделей, їх придатності для певних умов, діапазон яких може бути і достатньо широким.

Структурно-фізичний метод дозволяє одержати більш загальні залежності, які основані на відомих фізичних закономірностях. Структурно-фізичний метод також включає застосування статистичних моделей, які встановлюють ймовірність залежності між властивостями бетону та інтегральними структурними параметрами, що визначають властивості матеріалу. Застосування інтегральних параметрів суттєво спрощує вигляд рівнянь зв'язку. Для визначення коефіцієнтів цих рівнянь достатньо виконати порівняно невелику кількість дослідів. Однак область застосування структурно-фізичного методу для вирішення задач оптимального проектування складів поки обмежена. За умови поглиблення теоретичних уявлень про закономірності структуроутворення і формування властивостей бетону ця область невпинно повинна розширюватися.

4.2. Багатопараметричне проектування складів бетону на основі структурно-фізичного методу

Зараз успішно застосовується на практиці розрахунково-експериментальне проектування складів бетону з нормованими показниками міцності. Разом з тим при всій важливості міцності бетону як однієї з вирішальних конструктивних властивостей, довговічність бетону і його функціональна ефективність далеко не завжди однозначно визначається

лише міцністю бетону, що обумовлює актуальність проблеми проектування складів бетону з комплексом необхідних властивостей (багатопараметричне проектування складів). Також як і традиційне, багатопараметричне розрахунково-експериментальне проектування складів ґрунтується на відомих базових закономірностях бетонознавства (закон або правило В/Ц, правило постійності водопотреби, оптимального вмісту піску та ін.), однак потребує їх модифікування для вирішення більш складних задач.

Як відомо, правило В/Ц справедливо при певних обмеженнях для важких бетонів і не враховує пористість та інші особливості заповнювачів. Виходячи з загальної фізичної гіпотези про значний вплив на міцність бетону відношення об'єму гідратованого цементу до загального об'єму пор, запропоновано правило, яке констатує однозначний зв'язок міцності з «приведеним Ц/В» (*правило «приведеного Ц/В»),* яке враховує разом з цементно-водним відношенням вплив об'єму пор, обумовлених заповнювачами і втягнутим повітрям, а також можливість часткової заміни цементу активними добавками:

$$(Ц/В)_{пр} = \frac{Ц + К_{ц.е}Д}{В + П_з V_з + V_{пов}}, \tag{4.2}$$

де $V_{пов}$ – об'єм повітря, який знаходиться у бетонній суміші; Д – витрата добавки, кг/м^3; $К_{ц.е}$ – коефіцієнт цементуючої ефективності або «цементний еквівалент» 1 кг добавки; $П_з$ – пористість заповнювача; $V_з$ – абсолютний об'єм пористого заповнювача, л/м^3.

Однозначний зв'язок міцності бетону з «приведеним Ц/В» справедливий як для важких, так і для легких бетонів, а також бетонів з активними добавками, і дозволяє виконувати розрахунок їх складів за фізично обґрунтованими алгоритмами.

Обробкою довідкових і експериментальних даних, отриманих при випробуванні широкого діапазону складів, отримані лінійні залежності міцності керамзитобетону від «приведеного Ц/В».

$$R_б = 0{,}32AR_ц \frac{Ц}{В + (П_к - W_к^0)V_к + V_{пов}}, \tag{4.3}$$

де А = 1,7; $П_к$ і $W_к^0$ – відповідно пористість і об'ємне водопоглинання пористого заповнювача; $V_к$ – об'ємний вміст пористого заповнювача в бетонній суміші, л/м^3.

Додаткове збільшення прогнозуючої здатності розрахункових залежностей міцності може досягатися введенням мультиплікативних коефіцієнтів, інтегруючих вплив ряду факторів, що враховують умови твердіння, хімічні добавки та ін.

Вираз мультиплікативного коефіцієнта pA_i можна представити у вигляді:

$$pA_i = AA_1 \ldots A_i \ldots A_п , \tag{4.4.}$$

де A_i – коефіцієнт, який враховує додатковий вплив на вихід міцності і-го фактора (i = 1…n). Коефіцієнт А можна знаходити за загально відомими рекомендаціями.

Статистично оброблені відомі експериментальні дані і отримані розрахункові залежності виходу міцності від температури і тривалості твердіння ($A_{\tau,t}$) також при використанні протиморозних добавок. Ці залежності пропонується використовувати в алгоритмах розрахунку складів бетону для зимового бетонування і в умовах сухого жаркого клімату.

Під час твердіння бетону в умовах мінусових температур і введенні протиморозних добавок можливе застосування формули, отриманої при статистичній обробці даних ДБН В.2.7-64-97 «Правила застосування хімічних добавок у бетонах і будівельних розчинах»:

$$A_{\tau,t} = \frac{k_ц \cdot \ln(\tau)}{-k_1 \cdot t_{б.с} + 0{,}7} - \frac{k_2}{0.0035 t_{б.с} + k_3}, \tag{4.5}$$

де k_1, k_2, k_3 – коефіцієнти, які враховують вид добавки і її концентрацію; $k_ц$ – коефіцієнт, який враховує вид цементу (табл.4.2).

Таблиця 4.2

Значення коефіцієнтів у формулі (4.5)

Вид добавки	k_1	k_2	k_3	$k_ц$
НН	0,05	12,9	0,7	23,5
ХК+ХН	0,07	5,9	1	24,5
ННХК, ХК+ННК	0,04	2,9	0,3	23,5
П	0,04	1,5	4,9	21,1
ННК, НКС, НК+С, ННК+С	0,04	1,1	0,2	18

Примітки: **1.** НН – нітрит натрію, ХК – хлорид кальцію, ХН – хлорид натрію, ННХК – нітрит-нітрат-хлорид кальцію, П – поташ, ННК – нітрит-нітрат кальцію, НКС – нітрат кальцію з сечовиною, С – сечовини (карбамід). **2.** $k_ц$ – коефіцієнт, характерний при застосуванні портландцементу марки М400.

Експериментально обґрунтована можливість використання для розрахунку міцності бетону, що піддається тепловологій обробці, лінійної залежності:

$$R_б^{пр} = pKR_ц^{пр}(Ц/В - b), \qquad (4.6)$$

де $pK = KK_1K_2K_3 \ldots K_п$ – мультиплікативний коефіцієнт, який враховує вплив різних факторів на міцність пропареного бетону (К – базовий коефіцієнт, який характеризує вплив міцності цементу на стиск після пропарювання за нормалізованим режимом ($R_ц^{пр}$); K_1 – коефіцієнт, який залежить від легкоукладальності бетонної суміші; K_2 – коефіцієнт, який враховує вплив особливостей заповнювачів пропареного бетону; K_3 – коефіцієнт, який враховує зростання міцності при введенні прискорювача твердіння). Запропоновані розрахункові формули для визначення $R_ц^{пр}$ та перехідного коефіцієнту від стандартної активності цементу до активності після пропарювання.

Сукупність отриманих кількісних залежностей дозволяє розв'язувати задачі прогнозування міцнісних показників і розрахунку Ц/В при різних

значеннях тривалості і температури твердіння з урахуванням особливостей вихідних матеріалів і наступного твердіння після тепловологої обробки.

Не менш важливим, ніж правило В/Ц, для розрахунково-експериментального визначення складів бетону є *правило сталості водопотреби*, яке дозволяє однозначно зв'язати витрату води з показниками легкоукладальності бетонної суміші.

На основі аналізу рівнянь водного балансу бетонної суміші знайдені значення характерних В/Ц бетонних сумішей, які визначають їх зв'язність $(В/Ц)^{I}_{кр}$, область сталості водопотреби $(В/Ц)^{II}_{кр} – (В/Ц)^{III}_{кр}$ і початок водовідділення $В/Ц > В/Ц)^{III}_{кр}$ (рис. 4.5).

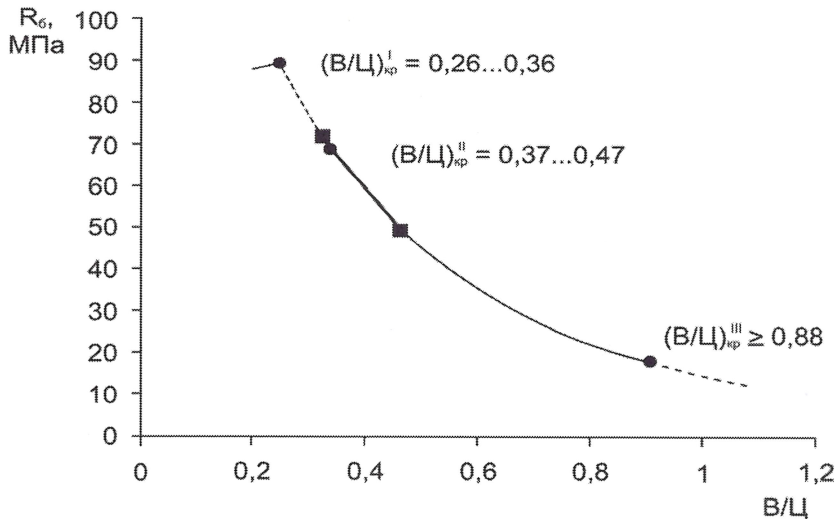


Рис. 4.5. *Критичні В/Ц на кривій Rб = f(В/Ц):*
$(В/Ц)^{I}_{кр}$ – В/Ц, при якому досягається максимально можлива міцність бетону;
$(В/Ц)^{II}_{кр}$ – верхня межа області постійної водопотреби бетонних сумішей;
$(В/Ц)^{III}_{кр}$ – нижня межа області постійної водопотреби бетонних сумішей

Для обґрунтування правила сталості водопотреби бетонних сумішей за допомогою спеціальних реологічних досліджень було модифіковано рівняння в'язкості Т.К. Пауерса:

$$\eta / \eta_0 = e^{K\varphi}, \qquad (4.7)$$

де η і η_0 – в'язкість бетонної суміші і вихідного дисперсійного середовища; К – коефіцієнт; φ – об'ємна концентрація дисперсної фази.

Рівняння (4.7) аналітично підтверджує гіпотетичний висновок В.І. Сорокера і В.Г. Довжика про те, що в певних межах зміна кількості цементного тіста і його в'язкості взаємно компенсують одне одного і в'язкість всієї системи, а отже, легкоукладальність залишається незмінною.

Зі зміною Ц/В до деякого $(Ц/В)_{кр}$ збільшення в'язкості компенсується збільшенням товщини плівки цементного тіста, що сприяє формуванню певної області сталості водопотреби бетонної суміші (рис. 4.5).

Розглянуто також аналітичне рішення задачі вибору оптимального значення частки піску в суміші заповнювачів (r) за умови мінімізації в'язкості бетонних сумішей; запобігання водовідділення і досягнення заданого повітрявтягування.

Актуальними задачами БПСБ є задачі, які враховують вимоги до довговічності бетону, і перш за все за морозостійкістю (F), водонепроникністю (W) та ін.

Розрахунково-експериментальне прогнозування морозостійкості бетону базується на рівняннях зв'язку критичного числа циклів заморожування і відтавання з параметрами, які характеризують відношення резервних і відкритих пор (структурний метод), а також з показниками фізико-механічних властивостей бетону (фізико-механічний метод).

Запропоновано рівняння для розрахункової оцінки критичного числа циклів заморожування і відтавання з урахуванням міцності бетону при стиску ($R_{ст}$) і об'єму втягнутого повітря ($V_{пов}$):

$$F = A_1 R_{ст}^{A_2} \exp^{A_3 V_{пов}}. \qquad (4.8)$$

Для досліджених бетонів $A_3 = 0{,}35$, A_1 і A_2 змінюються при зміні водовмісту і відповідно рухомості сумішей.

Для розрахунково-експериментального прогнозування коефіцієнта фільтрації бетону ($К_ф$) запропоновані:

- лінійна залежність, яка пов'язує його з пористістю:

$$К_ф = К_ш П_{28}, \tag{4.9}$$

де $П_{28}$ – пористість бетону у 28-добовому віці; $К_ш$ – коефіцієнт швидкості руху води (для бетону марки W2 – $К_ш = 2{,}6 \cdot 10^{-6}$, W4 – $К_ш = 8 \cdot 10^{-7}$; W6 – $К_ш = 4 \cdot 10^{-7}$; W8 – $К_ш = 2 \cdot 10^{-7}$; W14 – $К_ш = 7 \cdot 10^{-8}$см/с).

- залежність у вигляді степеневої функції: коефіцієнт фільтрації – міцність бетону:

$$К_ф = A\, R^{m}_{ст}, \tag{4.10}$$

де A і m – коефіцієнти, на величину яких впливають особливості складів бетонних сумішей, умови і тривалість твердіння тощо. Для досліджуваних матеріалів A = 126, m = –7,7.

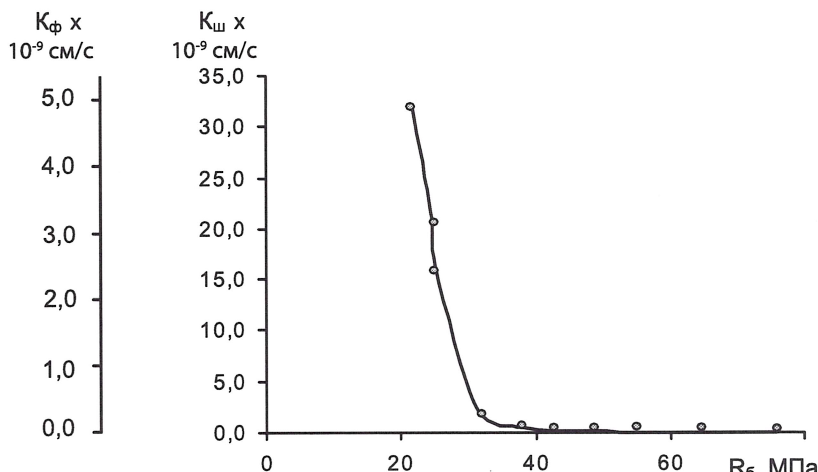


Рис. 4.6. *Залежність між міцністю бетону $R_б$, коефіцієнтом швидкості руху води $К_ш$ і коефіцієнтом фільтрації $К_ф$*

Експериментально встановлені коефіцієнти, які характеризують швидкість руху води в стандартних зразках бетону для визначення водоне-

проникності при різних значеннях міцності бетону і активності цементу (рис. 4.6).

Поряд з модифікуванням відомих залежностей, обґрунтована можливість створення залежностей, що зв'язують показники властивостей бетону з параметрами структури і складу з використанням основних принципів теорії подібності.

Обґрунтовані рівняння структурної подібності бетонів, які зв'язують їх міцність на стиск, показники легкоукладальності бетонних сумішей і морозостійкість з параметрами, практично однаковими для важких бетонів як бетонів певного структурного типу. В якості таких параметрів прийняті для міцності – відношення об'єму гідратованого цементу до об'єму пор бетону, трансформоване при постійному ступені гідратації в цементно-водне відношення, для морозостійкості – відношення умовно-замкнутих пор, заповнених газовою фазою, і відкритих пор, що насичуються водою, для легкоукладальності в області сталості водопотреби – умовна середня товщина шару цементного тіста на зернах заповнювача віднесена до нормальної густоти цементу.

Обґрунтування ряду порівнювальних прогнозних залежностей дозволило запропонувати загальні схеми алгоритмів багатопараметричного проектування складів бетону. Алгоритми рецептурних задач пропонують знаходження базових параметрів суміші – Ц/В, витрати води, об'єму втягнутого повітря і частки піску в суміші заповнювачів, які забезпечують найбільш ефективним способом комплекс нормованих властивостей. Алгоритми рецептурно-технологічних задач додатково пропонують визначення ряду параметрів технологічного процесу, які впливають на склади бетонних сумішей (температури, тривалості твердіння, режиму ущільнення та ін.). Характерними особливостями розроблених алгоритмів є групування показників властивостей залежно від визначальних параметрів суміші і врахування інтервалів параметрів суміші, що визначають комплекс нормованих показників.

На основі відомих у бетонознавстві, а також запропонованих модифікованих і нових розрахункових залежностей, розроблені алгоритми проектування складів бетонів для дорожнього і гідротехнічного будівництва, пропарених бетонів і бетонів для використання в умовах низьких і підви-

щених температур, бетонів з активними мінеральними добавками, дрібнозернистих бетонів, а також легких бетонів.

Розв'язання задач багатопараметричного проектування складів бетону доцільно виконувати за допомогою набору комп'ютерних програм або комп'ютерних систем, що дозволяють розраховувати базові склади, коригувати їх з урахуванням виробничої інформації, проводити статистичний контроль міцності й інших нормованих властивостей бетону з побудовою технологічних карт і вирішувати ряд суміжних задач, пов'язаних з матеріально-технічним забезпеченням виробництва, обліку матеріалів, що витрачаються, та ін. Вирішення таких задач можливе за допомогою *комп'ютерних систем управління складами бетонних сумішей (КСУБС).*

Загальні принципи функціонування і побудови КСУБС наступні:

1. При одержанні нового завдання на виробництво бетону, проектується базовий номінальний склад бетону (БНС), що забезпечує набір необхідних проектних властивостей. Для того щоб БНС максимально точно забезпечив проектні показники бетону, при його призначенні необхідно враховувати багато додаткових факторів, наприклад, якість заповнювачів, температуру навколишнього середовища, особливості застосовуваного цементу та ін.
2. Розрахований БНС додатково адаптується для одержання складу, що забезпечує задану легкоукладальність бетонної суміші і проектні властивості бетону в конкретних виробничих умовах. Адаптований склад є остаточним виробничим складом бетонної суміші. Оскільки виробничі умови можуть мінятися (змінюється вологість і крупність заповнювачів, активність цементу, температура пропарювання виробів тощо), часто виникає необхідність періодичного коригування виробничого складу.
3. Процес керування якістю бетону є ефективним при безперервному аналізі контрольованих параметрів. Виробничий склад бетонної суміші коригується кожного разу, у випадку коли величина контрольованого параметру виходить за встановлені попереджувальні межі, що дозволяє мінімізувати появу виробничого браку.

На рис. 4.7 наведена схема комп'ютерної системи проектування і управління складами бетону (КСУБС) для Київського заводу ЗБВ ім. С. Ковальської. Як контрольовані параметри в цій системі були прийняті середні значення фактичної міцності бетону на стиск в партії $R^{ф}_{m}$, визначені за результатами випробування проб після трьох та 28 діб.

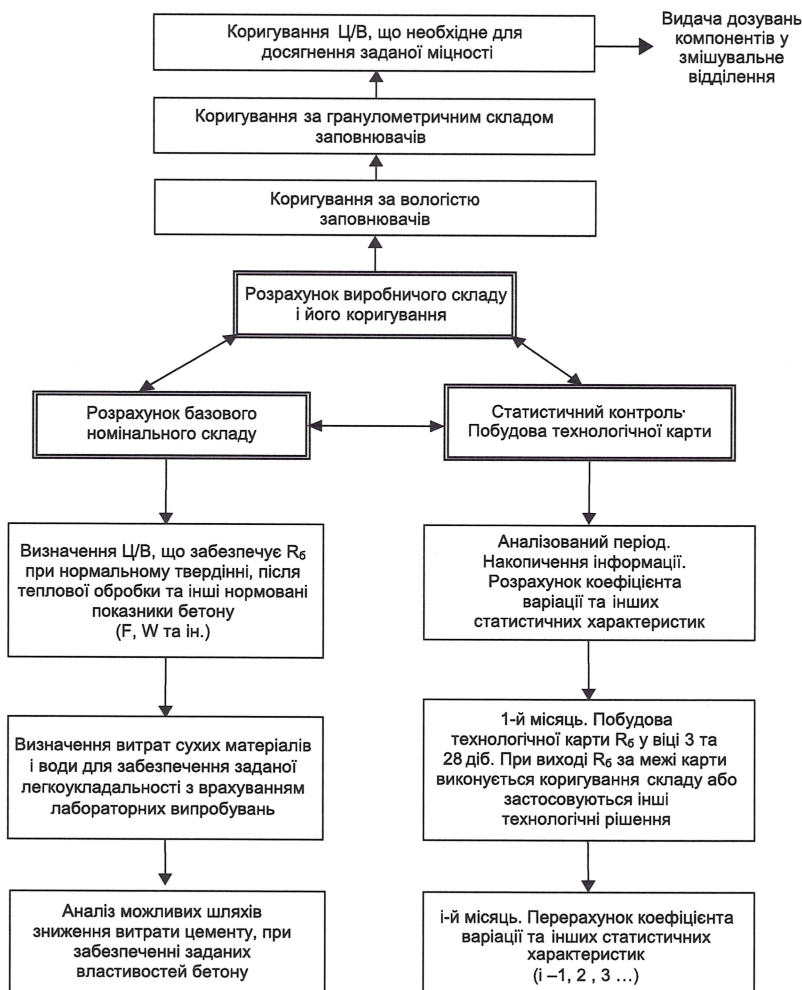


Рис. 4.7. *Загальна схема роботи комп'ютерної системи КСУБС*

Для розрахунку необхідного середнього рівня міцності після трьох діб у формулу (4.11) вводили перевідний коефіцієнт (K_R), що представляє собою середнє відношення фактичної міцності після трьох діб до міцності в проектному віці:

$$R_у^3 = \frac{BK_{м.п}K_R K_V}{1 - 1{,}64C_V}, \qquad (4.12)$$

де B – нормований клас бетону за міцністю на стиск; C_V – партійний коефіцієнт варіації міцності; $K_{м.п}$ – коефіцієнт, що враховує міжпартійну варіацію; K_V – відношення коефіцієнтів варіації в 3 і 28-добовому віці.

Межі довірчих інтервалів (*попереджувальні межі)* (рис. 4.8) контрольованої характеристики $R_m^{н.г}$ залежать від її коливання і ризику прийняти рішення про коригування складів. В загальному випадку:

$$R_m^{н.г} = R_у \pm t_{90}\frac{S}{\sqrt{n}}, \qquad (4.13)$$

де n – число серій контрольних зразків; S – середнє квадратичне відхилення всіх серій зразків за контрольований період; t_{90} – критерій Стьюдента (з надійністю 0,9).

Стосовно до контролю міцності величину t недоцільно приймати більше 1,28, що відповідає 10%-ому ризику. Тоді:

$$R_m^{н.г} = R_у\left(1 \pm 1{,}28V_{м.п}\right),\; R_m^{н.п.г} \le R_у \le R_m^{в.п.г}, \qquad (4.14)$$

де $R_m^{в.п.г}$ і $R_m^{н.п.г}$ – відповідно верхня і нижня попереджувальні межі контрольованої міцності (рис. 4.8).

Для побудови контрольних карт (рис. 4.8) розраховують вихідні статистичні параметри на поточний аналізований період: партійний і міжпартійний коефіцієнти варіації C_V і $C_V^{м.п}$, необхідне значення міцності R_m і середній рівень міцності $R_у$, верхню і нижню попереджувальні межі міцності ($R_m^{в.п.г}$ і $R_m^{н.п.г}$), а також верхню попереджувальну межу коефіцієнта варіації $C_m^{в.м.п}$. Зі зміною умов виробництва, стану обладнання, якісних особливостей вихідних матеріалів змінюються і вихідні статистичні параметри.

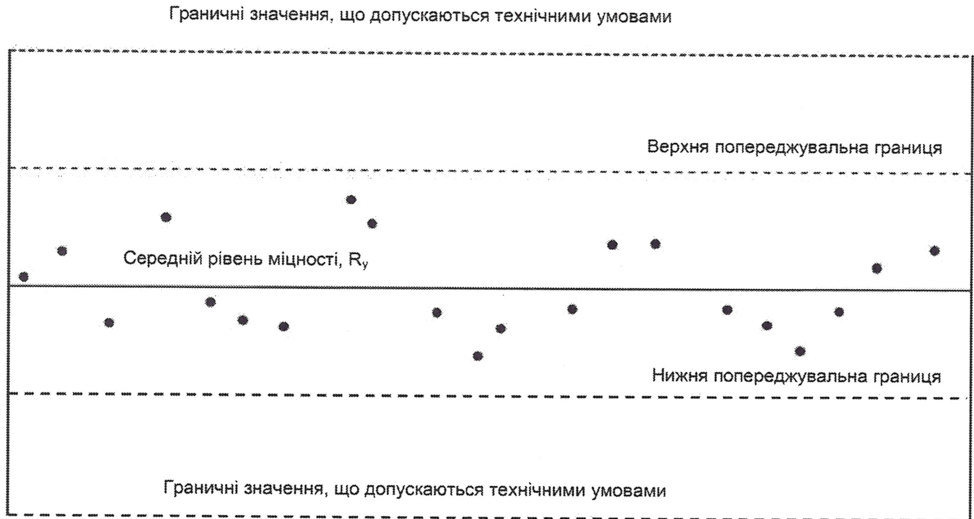


Рис. 4.8. *Загальний вигляд контрольної карти при статистичному контролі міцності бетону*

Комп'ютерна система КСУБС включає алгоритми коригування базового складу при зміні активності і нормальної густоти портландцементу, зернового складу, вологості і вмісту відмулених домішок в заповнювачах, водопотреби заповнювачів, об'єму втягнутого повітря, водоредукуючої активності пластифікатора, температури бетонної суміші тощо. Алгоритми коригування включають залежності, за допомогою яких коригуються при зміні вихідних умов відповідні параметри суміші, перераховується склад бетонної суміші і встановлюється необхідна зміна дозувань на виробничий заміс. Якщо розрахункова зміна дозувань досягає 5% маси вихідних компонентів, на БСУ видається змінений склад бетонної суміші.

При відхиленнях фактичної міцності бетону й осадки конуса бетонної суміші в партії вище припустимих меж, система КСУБС пропонує використовувати адаптаційні алгоритми, які дозволяють змінювати Ц/В і В для досягнення встановлених проектних значень нормованих параметрів.

4.3. Багатопараметричне проектування складів бетону на основі кібернетичного методу

При застосуванні кібернетичного методу для багатопараметричного проектування складів бетону доцільно застосовувати експериментально-статистичні поліноміальні моделі, що отримані за допомогою математичного планування експерименту.

Для проектування складів бетонних сумішей можливе використання поліномів двох типів:

$$y = b_0 + \sum_{i=1}^{к} b_i \cdot x_i + \sum_{i=1}^{к} b_{ii} \cdot x_i^2 + \sum_{i \neq j} b_{ij} \cdot x_i \cdot x_j + ... \quad (4.15)$$

$$y = a_0 + \sum_{i=1}^{к} a_i \cdot V_i + \sum_{i=1}^{к} a_{ii} \cdot V_i^2 + \sum_{i \neq j} a_{ij} \cdot V_i \cdot V_j + ... \quad (4.16)$$

де b і a – статистичні оцінки дійсних коефіцієнтів регресії, x і V – досліджувані перемінні або фактори.

Відмінність між двома поліномами полягає в тому, що коли в поліномі (4.15) фактори x_i є незалежними, то в поліномі (4.16) виконується умова:

$$\sum_{1}^{n} \varphi_i = 1, \quad (4.17)$$

де φ_i– парціальна частка і-го компонента бетонної суміші; n – число компонентів.

Поліноміальні моделі (4.16) застосовують, коли склад суміші задається К-1 питомими витратами компонентів або їх співвідношеннями. Вміст компонента $\varphi_к$, не варійованого відповідно до матриці планування, знаходиться за умови матеріального балансу:

$$\varphi_к = 1 - \sum_{i=1}^{к-1} \varphi_i . \quad (4.18)$$

В задачах проектування складів бетону поліноміальні рівняння регресії можна використовувати як звичайні кількісні залежності, справедливі при визначених граничних умовах. Якщо для нормованих властивостей бетону $\sum_{i=1}^{m} y_i$ отримані квадратичні поліноміальні моделі з x_1, x_2… x_n… $x_к$ заданими факторами, то встановлення значення певного фактора X_n,

наприклад цементно-водного відношення, можливо при представленні моделей у вигляді квадратних рівнянь:

$$b_0 + \sum_{i=1}^{к} b_i x_i + \sum_{i=1}^{к} b_{ii} x_i^2 + \sum_{i \neq j} b_{ij} x_i x_j - y_i = 0 . \qquad (4.19)$$

Використовуючи нормовані значення параметра (y_i) і стабілізувавши інші фактори на визначеному рівні, можна знайти значення x_n як кореня квадратного рівняння:

$$x_n = \frac{-C_n \pm \sqrt{C_n^2 - 4b_{nn} l}}{2b_{nn}}, \qquad (4.20)$$

де $C_n = b_n + \sum_{\substack{i=1 \\ i \neq n}}^{к} b_{ni} x_i ;$

$$l = \sum_{\substack{i=1 \\ i \neq n}}^{к} b_i x_i + \sum_{\substack{i=1 \\ i \neq n}}^{к} b_{ii} x_i^2 + \sum_{\substack{i=1 \\ i \neq j}}^{к} b_{ij} x_i x_j - y_i .$$

Перехід до значення фактора в натуральних одиницях досягається за допомогою формули перетворення:

$$x_i = \frac{\tilde{x}_i - \tilde{x}_{i_0}}{\Delta \tilde{x}_i}, \qquad (4.21)$$

де x_i – кодоване значення фактора; $\tilde{x}_i$ – значення фактора в натуральних одиницях; $\tilde{x}_{i_0}$ – значення фактора в натуральних одиницях на основному рівні; $\Delta \tilde{x}_i$ – інтервал варіювання фактора в натуральних одиницях.

Поліном (4.16) зазвичай представляється у приведеному вигляді:

$$y = \sum A_i \cdot V_i + \sum A_{ij} \cdot V_i \cdot V_j , \qquad (4.22)$$

де $A_i = a_0 + a_i + a_{ii}$; $A_{ij} = a_i + a_{ii} + a_{ij}$.

Одночасне варіювання К-компонентів суміші при використанні звичайних планів можливе при використанні парціальних відношень:

$$x_1 = \frac{\varphi_1}{\varphi_1 + \varphi_2}; \quad x_{к-1} = \frac{\varphi_1 + \varphi_2 + \ldots + \varphi_{к-1}}{\varphi_1 + \varphi_2 + \ldots + \varphi_к}, \qquad (4.23)$$

де φ – об'ємна концентрація компонента.

Шляхом простих перетворень можна знайти об'ємні частки кожного з компонентів суміші: $\varphi_1 = x_1 x_2$; $\varphi_2 = (1 - x_1)\, x_2$ та ін.

При плануванні відношень (4.23) реалізується поліструктурний підхід до дослідження складів сумішей і матеріалів на їх основі, коли зі збільшенням числа компонентів послідовно змінюється структурний рівень факторів.

Для одержання поліноміальних моделей типу (4.15) застосовують різні типові плани, що дозволяють варіювати досліджувані фактори на двох, трьох і більше рівнях, оптимізуючи число дослідів та інші статистичні параметри.

Для одержання поліноміальних моделей типу (4.16) застосовують плани, що дозволяють оптимально розташувати експериментальні точки на симплексі-фігурі, утвореної безліччю (К+1) незалежних точок у К-мірному просторі, що володіє мінімальною кількістю вершин (трикутнику, тетраедрі та ін.). Із симплексних планів найбільш відомі плани Шефе, особливістю яких є рівномірне розташування на симплексі експериментальних точок (симплексні решітки).

Поліноміальні моделі (4.16) безпосередньо дозволяють будувати і досліджувати на симплексі або його площинних проекціях діаграми «властивість – склад». В планах Шефе мінімізоване число експериментальних точок: так при К = 3 воно дорівнює 6 у планах другого порядку, 10 – третього.

Симплексні плани широко застосовуються для задач вибору оптимального гранулометричного складу суміші, складу композиційних добавок тощо.

В останні десятиліття в роботах багатьох дослідників отримана велика кількість поліноміальних рівнянь регресії, що характеризують взаємозв'язки властивостей бетону і технологічних факторів.

Багатофакторні поліноміальні моделі дозволяють знаходити оптимальні значення таких факторів, як співвідношення заповнювачів, вміст добавок та ін., і таким чином оптимізувати розрахункові склади бетону, що враховують задану сукупність факторів і область їх варіювання. При цьому можливі два підходи:

1) Фактори, що оптимізуються, визначаються з рівнянь, де вони виконують роль залежних змінних, наприклад, частка піску в суміші запов-

нювачів r знаходиться з рівняння осадки конуса або жорсткості бетонної суміші.

2) Одержують окремі рівняння для факторів, що оптимізуються (рівняння $r_{опт}$, добавки суперпластифікатора та ін.), які разом з рівняннями нормованих параметрів використовують в розрахунках складів бетонних сумішей.

Поряд із диференціальним аналізом для одержання оптимізаційних рішень можливе застосування канонічного, ізопараметричного аналізу, лінійного програмування й інших методів.

У табл.4.3 приведені деякі приклади алгоритмів розв'язування задач проектування складів бетону, розроблені нами.

Таблиця 4.3

Приклади алгоритмів розв'язування задач оптимізації складів бетону

1. Формулювання задачі: Розрахувати склади бетону класів В20…В30 при жорсткості суміші 30…90 с на портландцементі марок М400 і М500. **Фактори складу:** витрата води, кг/м³ (x_1); витрата цементу, кг/м³ (x_2); частка піску в суміші заповнювачів (x_3); активність цементу, МПа (x_4). **Вихідні параметри:** жорсткість бетонної суміші, с (y_1); міцність бетону на стиск, МПа (y_2). **Схема розрахунку:** 1. В результаті реалізації алгоритмізованих експериментів одержують квадратичні поліноміальні моделі y_1 і y_2. 2. Знаходиться лінійне рівняння $\partial y_1/\partial x_3 = 0$. 3. При заданих значеннях x_4, y_1 і y_2 рішенням трьох рівнянь знаходять необхідні параметри суміші: x_1, x_2, x_3.
2. Формулювання задачі: Розрахувати склади бетону В12…В40 при жорсткості суміші 30…120 с на портландцементі марок М300 – М600 при нормальній густоті 25–29%. **Фактори складу:** витрата води, кг/м³ (x_1); витрата цементу, кг/м³ (x_2); частка піску в суміші заповнювачів (x_3); частка фракції 0,63 – 5,0 мм в піску (x_4); активність цементу, МПа (x_5); нормальна густота цементу, % (x_6). **Вихідні параметри:** жорсткість бетонної суміші, с (y_1); міцність бетону на стиск, МПа (y_2).

Схема розрахунку: 1. Одержують квадратичні поліноміальні моделі y_1 і y_2. 2. Знаходять лінійні рівняння $\partial y_1/\partial x_3=0$ і $\partial y_2/\partial x_4=0$. 3. Знаходять фактори, що оптимізують, x_3 і x_4 через x_1 і x_2 і відповідно перетворюють рівняння y_1 і y_2. 4. При заданих значеннях x_5 і x_6 знаходять x_1 і x_2. 5. З відповідних лінійних рівнянь визначають x_3 і x_4.
3. Формулювання задачі: Розрахувати склади гідротехнічного бетону. **Фактори складу:** витрата води, кг/м³ (x_1); цементно-водне відношення (x_2); максимальна крупність щебеню, мм (x_3); витрата добавки СНП, кг/м³ (x_4); нормальна густота цементу, % (x_5); активність цементу, МПа (x_6); легкоукладальність (x_7); тривалість нормального твердіння (x_8). **Вихідні параметри:** об'єм емульгованого повітря, % (y_1); водопотреба суміші, кг/м³ (y_2); оптимальна частка піску (y_3); міцність при стиску, МПа (y_4); морозостійкість, цикли (y_5); водонепроникність, МПа (y_6). **Схема розрахунку:** 1. Одержують квадратичні поліноміальні моделі $y_1 \ldots y_6$. 2. Моделі y_4, y_5, y_6 розв'язують відносно Ц/В, фіксуючи інші фактори на необхідних рівнях, при заданих значеннях міцності, морозостійкості і водонепроникності. Вибирають більше значення Ц/В. 3. По моделях y_1, y_2, y_3 знаходять необхідні значення витрат добавки і води, а також частки піску. 4. По знайдених параметрах суміші остаточно встановлюють склад бетонної суміші.
4. Формулювання задачі: Розрахувати склад литого шлаковмісного бетону. **Фактори складу:** частка щебеню в суміші заповнювачів (x_1); частка шлаку в дрібному заповнювачі (x_2); водопотреба щебеню, % (x_3); водопотреба шлаку, % (x_4); водопотреба піску, % (x_5); цементно-водне відношення (x_6). **Вихідні параметри:** водопотреба суміші, кг/м³ (y_1); міцність бетону на стиск після пропарювання, МПа (y_2); коефіцієнт ефективності бетону після пропарювання (відношення міцності до витрати цементу) (y_3) **Схема розрахунку:** 1. Одержують квадратичні поліноміальні моделі $y_1 \ldots y_3$. 2. Знаходять лінійні рівняння $\partial y_3/\partial x_1=0$ і $\partial y_3/\partial x_2=0$. 3. Розв'язують систему 3-х рівнянь з визначенням x_1, x_2 і x_6 при заданих значеннях інших факторів і необхідному y_3. 4. По знайдених параметрах суміші розраховують остаточно склад бетону.

Розроблені алгоритми багатопараметричного проектування складів бетонів, запропоновані для застосування в умовах діючих підприємств і будівельних організацій.

4.4. Визначення складу бетону заданої довговічності для конструкцій, що експлуатуються в складних умовах

Цементний бетон – найбільш важливий і масовий конструкційний матеріал сучасності й недалекого майбутнього. Одночасно він характеризується обмеженою хімічною, фізико-хімічною, фізико-механічною стабільністю в реальних умовах експлуатації, особливо в конструкціях, що піддаються дії динамічних і знакозмінних навантажень, струмів витоку та блукаючих струмів, обводнення, агресивних середовищ та ін. Це може призводити до погіршення його експлуатаційних властивостей (зниження міцності, деформування, утворення тріщин, корозії тощо).

Повний кількісний облік усіх процесів, що впливають у часі на експлуатаційні властивості бетону і конструкцій з нього та їх довговічність в цілому, навряд чи можливий без застосування сучасних комп'ютерних технологій. Прогнозування або проектування довговічності в цьому випадку може здійснюватися згідно з алгоритмом, наведеним на рис. 4.9, який використовує кінетичні залежності експлуатаційних властивостей бетону і конструкцій від експлуатаційних факторів, наведені у розділі 2 і вказаних у ньому працях авторів.

Цей алгоритм дозволяє забезпечити встановлений термін служби конструкції ($t_{сл}$), тобто її довговічність. Вихідними даними є характеристики конструкції (довжина l, висота перерізу h, висота стиснутої зони x, товщина захисного шару $a_{зс}$ тощо), гранично допустимі значення експлуатаційних показників конструкції і бетону (максимальні допустимі деформація f_{max} і ширина розкриття тріщин a_{crc}^{max}, мінімальні допустимі висота перерізу конструкції h_{min} і міцність бетону R_b^{min} тощо), характеристики експлуатаційних впливів (напруги σ), показники інтенсивності морозного руйнування t^x (розрахункова зимова температура) і агресивності середовища $c_{агр}$ (концентрація) і т.п.), характеристики складу бетону ($В/Ц$; витрата $Ц$ і ступінь гідратації $\alpha^ц$ цементу, співвідношення кристалогідратних та гелевих продуктів гідратації $А/Б$, фактичних і оптимальних значень коефіцієнтів розсуву зерен заповнювачів $\mu/\mu_{опт}$ і $\alpha/\alpha_{опт}$ та ін.). Вихідними даними або величинами, обумовленими складом, є початкові експлуатаційні властивості бетону (міцність R_b, морозостійкість F, безнапірна водопроникність $W_{бв}$, гранична величина відносної деформації повзучості $\varepsilon_{дп}^{пр}$ тощо).

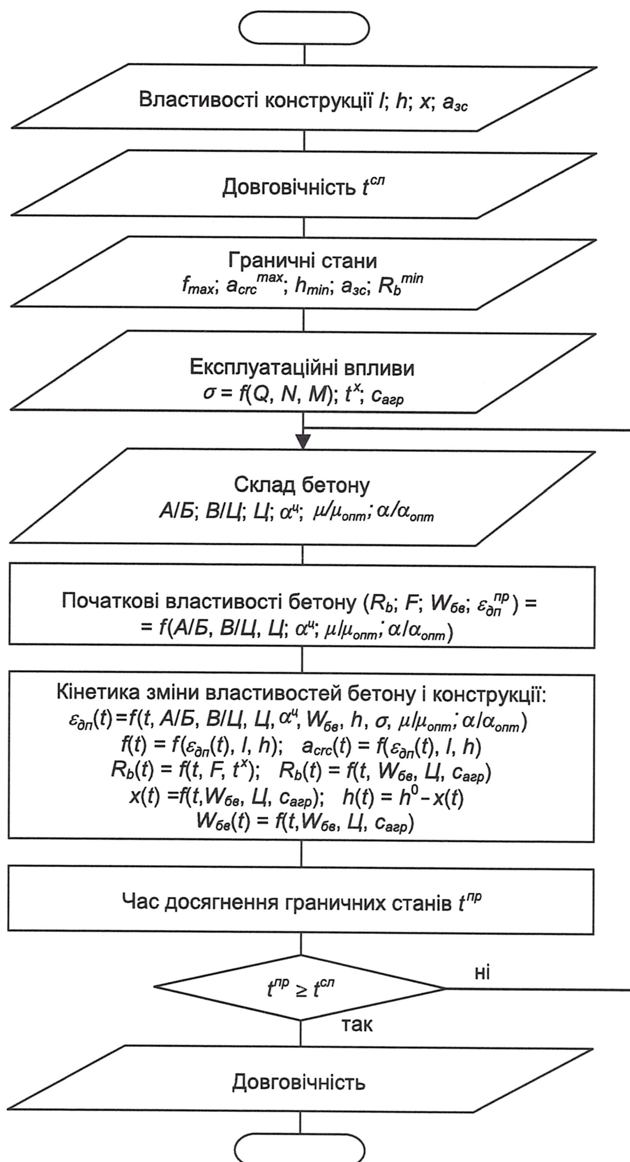


Рис. 4.9. *Алгоритм забезпечення довговічності бетонних і залізобетонних конструкцій, побудований на кінетичних залежностях зміни експлуатаційних властивостей бетону і конструкції, від його складу і експлуатаційних факторів*

В алгоритмі використовуються кінетичні залежності експлуатаційних властивостей бетону та конструкції: $\varepsilon_{дп}(t) = f(t, A/Б, В/Ц, Ц, \alpha^{ч}, W_{бв}, h, \sigma, \mu/\mu_{опт}, \alpha/\alpha_{опт})$ – деформації довготривалої повзучості; $f(t) = f(\varepsilon_{дп}(t), l, h)$ – деформування конструкції; $a_{crc}(t) = f(\varepsilon_{дп}(t), l, h)$ – розкриття тріщин; $R_b(t) = f(t, F, t^x)$ – міцності бетону при змінному заморожуванні та відтаванні; $R_b(t) = f(t, W_{бв}, Ц, c_{агр})$ – міцності бетону при корозії (вилуговуванні); $x(t) = f(t, W_{бв}, Ц, c_{агр})$ – просування фронту корозії (карбонізації, дифузії іона H^+ і т.д.); $h(t) = [h^0 - x(t)]$ – висоти перерізу конструкції; $W_{бв}(t) = f(t, W_{бв}, Ц, c_{агр})$ – безнапірної водопроникності та ін. Ці залежності дозволяють розраховувати час досягнення кожного з граничних станів (гранично допустимих значень експлуатаційних властивостей) $t^{пр}$, порівняння якого з проектним терміном служби $t^{сл}$ дозволяє констатувати забезпечення довговічності або управляти нею шляхом зміни складу бетону, характеристик конструкції, експлуатаційних впливів, призначення захисту тощо.

Традиційно при створенні будівельних матеріалів і конструкцій застосовують емпіричні кореляційні моделі, у т.ч. залежності властивостей бетону від його складу, технологічних дій і т.п. Оскільки області цих моделей, відповідні рішенню завдань довговічності, як правило, лежать в дуже віддаленій області екстраполяції, їх застосування в цьому випадку слід серйозно обґрунтовувати і погоджувати з іншими моделями, зокрема фізико-хімічними. Розроблено ряд таких фізико-хімічних моделей, заснованих на фундаментальних закономірностях колоїдної хімії та фізико-хімічної механіки дисперсних систем та відповідних їм математичних моделей (розділ 2).

Визначення складу бетону ґрунтується на відомих закономірностях:

- *законі міцності* (водоцементного відношення) – міцність бетону R_b, МПа залежить від водоцементного відношення *В/Ц* обернено пропорційно:

$$R_b \sim 1/(В/Ц); \tag{4.24}$$

- *законі водопотреби* – легкоукладальність бетонної суміші залежить від витрати води на 1 м^3 бетону *В*, кг: рухомість (осадка конуса) *ОК*, см – прямо пропорційно, жорсткість *Ж*, с – обернено пропорційно:

$$ОК \sim В,\ Ж \sim 1/В; \tag{4.25}$$

- *принципі абсолютних об'ємів* – сума абсолютних об'ємів $V_{абс}$ компонентів, що витрачаються на приготування 1 м^3 щільного бетону (щебеню, піску, цементу, води), повинна дорівнювати 1м^3:

$$V_{абс}^{щ} + V_{абс}^{п} + V_{абс}^{ц} + V^{в} = Щ/\rho^{щ} + П/\rho^{п} + Ц/\rho^{ц} + В/\rho^{в} = 1 \text{ м}^3, \quad (4.26)$$

де *Щ*, *П*, *Ц*, *В* – витрата щебеню, піску, цементу і води, відповідно, на 1 м^3 бетону, кг; $\rho^{щ}$, $\rho^{п}$, $\rho^{ц}$, $\rho^{в}$ – істинна густина щебеню, цементу, піску і води, відповідно, кг/м^3;

- *розсуненні зерен крупного заповнювача*: коефіцієнт розсунення α за (2.38) має бути більший за 1;

Визначення складу ґрунтується також на нових закономірностях – залежності показників, що забезпечують надійність і довговічність конструкцій, – водонепроникності та деформативності бетону, тріщиностійкості та довготривалих деформацій конструкцій з нього від коефіцієнтів розсунення зерен крупного заповнювача α і дрібного заповнювача μ за (2.38).

Теоретичними та експериментальними дослідженнями встановлено, що залежності водонепроникності, деформативності бетону, в тому числі здатності піддаватись повзучості, а також тріщиностійкості і довготривалих деформацій конструкцій з нього від коефіцієнтів розсунення α і μ мають екстремальний характер (рис. 2.23). В залежності від властивостей компонентів бетону існують оптимальні значення коефіцієнтів розсунення $\alpha_{опт}$ і $\mu_{опт}$, яким відповідають максимальна водонепроникність і мінімальна деформативність бетону, а також максимальна тріщиностійкість і мінімальні довготривалі деформації конструкцій з нього. Така залежність виявлена при дослідженнях водонепроникності бетону, тріщиностійкості залізобетонних попередньо напружених шпал, довготривалих деформацій від повзучості бетону довгомірних мостових прогонових споруд і тонкостінних споруд (розділ 2).

Найбільш сприятливі показники вказаних властивостей бетону і конструкцій з нього при оптимальних значеннях $\alpha_{опт}$ і $\mu_{опт}$ пояснюються тим, що їм відповідає найщільніша упаковка одного ряду зерен дрібного заповнювача в прошарках між зернами крупного заповнювача і цементних частинок – між зернами дрібного заповнювача (рис. 2.22, *б*). При цьому водонепроникність є максимальною завдяки мінімальній кількості не-

капілярних і капілярних пор в міжзернових пустотах між зернами та частинками, а деформативність є мінімальною завдяки максимальним значенням жорсткості каркасу із твердих частинок і кількості міцних міжчасткових контактів в означених прошарках.

Оптимальні значення коефіцієнтів розсунення $\alpha_{опт}$ і $\mu_{опт}$ залежать від середнього розміру визначальної фракції зерен крупного і дрібного заповнювача і частинок цементу $d_{щ}$, $d_{п}$, $d_{ц}$, мм, відповідно, і визначаються аналітичним шляхом за даними їх гранулометричного складу.

В методиці Б.Г. Скрамтаєва – Ю.М. Баженова коефіцієнт розсунення зерен крупного заповнювача μ призначається в межах 1,26÷1,56 без урахування його оптимального значення, яке може навіть виходити за ці межі, а коефіцієнт розсунення зерен дрібного заповнювача μ не враховується зовсім. Фактично він може коливатись у широких межах і навіть бути менший за 1. При підборі складу бетону за даною методикою це зумовлює випадковий характер водонепроникності і деформативності бетону і часто його недостатню водонепроникність та підвищену деформативність навіть при низьких значеннях *В/Ц* і високих витратах цементу.

Для забезпечення надійності й довговічності конструкцій розроблено, запатентовано і впроваджено декілька способів визначення номінального складу водонепроникного низькодеформативного тріщиностійкого бетону [1–3].

1. Визначення складу бетону із жорсткої суміші із забезпеченням оптимальних значень коефіцієнтів розсунення зерен крупного і дрібного заповнювача $\alpha_{опт}$ і $\mu_{опт}$ і покращених показників водонепроникності і деформативності. Послідовність способу така:

1) визначають водоцементне відношення *В/Ц*, потрібне для забезпечення проектної міцності бетону R_b, МПа:

$$В/Ц = \frac{AR_ц}{R_b + 0{,}5AR_ц} \text{ при } В/Ц \geq 0{,}4; \quad В/Ц = \frac{A_1 R_ц}{R_b - 0{,}5A R_ц} \text{ при } В/Ц < 0{,}4, \qquad (4.27)$$

де $R_ц$ – активність цементу, МПа; A і A_1 – коефіцієнт якості заповнювачів;

2) визначають оптимальні значення коефіцієнтів розсунення зерен крупного і дрібного заповнювачів за (2.42);
3) визначають витрату крупного і дрібного заповнювачів, кг/м³:

$$Щ = \frac{1}{\frac{\alpha_{опт}}{\rho^{щ}_{нас}} Пус^{щ} + \frac{1}{\rho^{щ}}}; \quad П = \frac{1 - \frac{Щ}{\rho^{щ}_{іст}}}{\frac{\mu_{опт}}{\rho^{п}_{нас}} Пус^{п} + \frac{1}{\rho^{п}}}; \qquad (4.28)$$

4) визначають витрату води $В$ залежно від потрібної легкоукладальності;
5) визначають витрату цементу:

$$Ц = \rho^{ц}_{іст} \times \left(1 - \frac{Щ}{\rho^{щ}} - \frac{П}{\rho^{п}} - \frac{В}{\rho^{в}}\right). \qquad (4.29)$$

6) визначають фактичне значення водоцементного відношення $В/Ц$ і перевіряють його відповідність необхідним вимогам забезпечення міцності за (4.27), а також морозостійкості F і водонепроникності W, безнапірної водопроникності $W_{бн}$. Фактичне значення $В/Ц$ не повинно перевищувати значення $В/Ц$, необхідного для забезпечення вказаних показників властивостей.

В цьому способі фактична міцність бетону не фіксується і може перевищувати проектну.

2. Визначення складу бетону із жорсткої суміші заданої міцності із забезпеченням оптимальних значень коефіцієнтів розсунення зерен крупного і дрібного заповнювача $\alpha_{опт}$ і $\mu_{опт}$ і покращених показників водонепроникності і деформативності. Послідовність способу така:

1) визначають водоцементне відношення $В/Ц$, потрібне для забезпечення проектної міцності бетону за (4.27);
2) визначають оптимальні значення коефіцієнтів розсунення зерен крупного і дрібного заповнювачів за (2.42);
3) визначають витрату крупного і дрібного заповнювачів за (4.28);
4) визначають витрату цементу:

$$Ц = \frac{1 - \frac{Щ}{\rho^{щ}} - \frac{П}{\rho^{п}}}{\frac{В/Ц}{\rho^{в}} + \frac{1}{\rho^{ц}}}; \qquad (4.30)$$

5) визначають витрату води:

$$В = Ц \times В/Ц. \qquad (4.31)$$

У цьому способі витрата води визначається за остаточним принципом, отже, можливість управління легкоукладальністю обмежена застосуванням пластифікуючих добавок.

3. Визначення складу водонепроникного низькодеформативного тріщиностійкого бетону із забезпеченням оптимальних значень коефіцієнтів розсунення зерен крупного і дрібного заповнювача $\alpha_{опт}$ і $\mu_{опт}$ і водоцементного відношення $В/Ц_{опт}$. Послідовність способу така:

1) визначають оптимальне значення водоцементного відношення $В/Ц_{опт}$, яке залежить від виду цементу і в середньому складає 0,23;
2) визначають оптимальні значення коефіцієнтів розсунення зерен крупного і дрібного заповнювачів за (2.39);
3) визначають витрату крупного і дрібного заповнювачів за (4.28);
4) визначають витрату цементу:

$$Ц = \frac{1 - Щ \times \left(\frac{1}{\rho^{щ}} + W^{щ} \right) - П \times \left(\frac{1}{\rho^{п}} + W^{п} \right)}{\frac{В/Ц_{опт}}{\rho^{в}} + \frac{1}{\rho^{ц}}}, \qquad (4.32)$$

де $W_{щ}$, $W_{п}$ – водопотреба крупного і дрібного заповнювача відповідно;

5) визначають витрату води:

$$В = Ц \times В/Ц_{опт} + ЩW^{щ} + ПW^{п}. \qquad (4.33)$$

4. Визначення складу водонепроникного низькодеформативного тріщиностійкого бетону з мінеральними добавками (наповнювачами або активними) із забезпеченням оптимальних значень коефіцієнтів розсунення

зерен крупного і дрібного заповнювача $\alpha_{опт}$ і $\mu_{опт}$ і водоцементного відношення $В/Ц_{опт}$. Розмір частинок мінеральної добавки повинен бути меншим середнього розміру частинок цементу. Послідовність способу така:

1) визначають оптимальне значення водоцементного відношення $В/Ц_{опт}$, яке залежить від виду цементу і в середньому складає 0,23;
2) визначають оптимальні значення коефіцієнтів розсунення зерен крупного і дрібного заповнювачів за (2.39);
3) визначають витрати крупного і дрібного заповнювачів за (4.28);
4) експериментальним чи розрахунковим шляхом визначають оптимальне відношення витрати води до витрати мінерального наповнювача $В/Н_{опт}$;
5) визначають оптимальне відношення витрати наповнювача до витрати цементу $Н/Ц_{опт}$:

$$Н/Ц_{опт} = \frac{0{,}167}{1/\rho^{н} + В/Н_{опт}}; \tag{4.34}$$

6) визначають витрату цементу:

$$Ц = \frac{1 - Щ \times \left(\frac{1}{\rho^{щ}} + W^{щ}\right) - П \times \left(\frac{1}{\rho^{п}} + W^{п}\right)}{\frac{В/Ц_{опт}}{\rho^{в}} + \frac{1}{\rho^{ц}} + Н/Ц_{опт} \times \left(\frac{1}{\rho^{ц}} + В/Н_{опт}\right)}; \tag{4.35}$$

7) визначають витрату мінерального наповнювача:

$$Н = Ц \times Н/Ц_{опт}; \tag{4.36}$$

8) визначають витрату води:

$$В = Ц \times В/Ц_{опт} + Н \times Н/Ц_{опт} + ПW^{щ} + ЩW^{п}. \tag{4.37}$$

Розроблено, запатентовано і впроваджено також способи визначення складів особливошвидкотверднучої бетонної суміші, суперпластифікованої цементно-водної суміші, композиційних матеріалів для ремонтних робіт [4–6].

На основі цих способів створена експертна система, що формалізує розроблені колоїдно-хімічні моделі властивостей бетону і дозволяє здійснювати визначення складу бетону для конструкцій і споруд, що експлуатуються у складних умовах. Експертна система реалізована у вигляді програмного продукту, що є системою підтримки прийняття рішень при проектуванні складу бетону. Розроблений програмний продукт має розвинутий графічний інтерфейс (рис. 4.10) із забезпеченням мультимовності, надає можливість формування остаточних звітів щодо складу бетону та його властивостей у проектному віці.

Рис. 4.10. *Інтерфейс програмного забезпечення для проектування складу бетону*

Література до розділу 4

1. Пат.62613 UA Спосіб визначення складу високоміцного, тріщиностійкого і водонепроникного бетону. МПК 7С04В28/12 / А.М. Плугін, О.А. Калінін, С.В. Мірошніченко, А.А. Плугін та ін.– Заявл.15.04.2003.- Опубл. 15.06.2005.– Бюл.№6.
2. Пат.71122 UA Спосіб визначення складу важкого бетону з мінеральним наповнювачем. МПК G01N33/38, С04В28/00 / А.М. Плугін, О.А. Калінін, С.В. Мірошніченко, А.А. Плугін та ін.– Заявл.21.08.2003.– Опубл.15.06.2006.– Бюл.№6.
3. Пат.99426 UA МПК Особливо швидкотверднучий безпропарювальний бетон (2012.01) G01N 33/38 (2006.01) С04В 28/00 / УкрДАЗТ; Плугін А.А., Плугін А.М., Романенко О.В. та ін. – Заявл.14.12.2011. – Опубл.10.08.2012. – Бюл.№15.
4. Пат.71208 UA Суперпластифікована цементно-водяна суспензія СПЦВС для цементації гірських порід і будівельних конструкцій. МПК 7С04В28/12 / А.М. Плугін, Арт.М. Плугін, О.А. Калінін, С.В. Мірошніченко, А.А. Плугін та ін. – Заявл.02.12.2003.– Опубл.25.02.2008.– Бюл.№4.
5. Пат.103280 UA МПК Композиційний матеріал для ремонтних та інших будівельних робіт С04В 28/02 (2006.01) С04В 14/38 (2006.01) / ХНУБА; Т.А.Костюк, В.Н.Арутюнов, А.А.Плугін та ін. – Заявл.08.10.2012. – Опубл.25.09.2013. – Бюл.№18.
6. Пат.103852 UA Композиційний матеріал для екстреного ремонту та відновлення бетонних та кам'яних споруд МПК (2013.01) С04В 22/06 (2006.01) С04В 22/10 / ХНУБА; Т.А. Костюк, В.Н. Арутюнов, А.А. Плугін та ін. – Заявл.06.11.2012. – Опубл.25.11.2013. – Бюл.№22.

5. ТЕХНОЛОГІЧНІ АСПЕКТИ ВИКОРИСТАННЯ ДИСПЕРСНИХ РЕЧОВИН, У ТОМУ ЧИСЛІ ТЕХНОГЕННОГО ПОХОДЖЕННЯ ПРИ ОТРИМАННІ БУДІВЕЛЬНИХ КОМПОЗИЦІЙНИХ МАТЕРІАЛІВ З ПОКРАЩЕНИМИ ЕКСПЛУАТАЦІЙНИМИ ВЛАСТИВОСТЯМИ

5.1. Дисперсні мінеральні наповнювачі – активні компоненти будівельних композиційних матеріалів (БКМ)

Одним з ефективних шляхів енерго- та ресурсозбереження при виготовленні БКМ та покращенні їх будівельно-технічних властивостей є введення дисперсних мінеральних наповнювачів, в якості яких доцільно застосовувати різноманітні матеріали техногенного походження (золи, шлаки, пил-виносу, відходи каменеподрібнення тощо). Авторами розроблені основи теорії впливу мінеральних наповнювачів на структуру і синтез будівельно-технічних властивостей у прив'язці до найбільш характерних і поширених представників цієї групи матеріалів – цементних бетонів і розчинів.

Формування структури цементних БКМ – це результат сумісного протікання гідрато- і структуроутворення в цементному тісті, бетонної та розчинової суміші, послідовний перехід від коагуляційної структури до утворення просторового кристалічного каркасу. Для підвищення міцності структури наповнених цементних БКМ на кінцевій стадії її формування необхідно досягнути оптимальної концентрації дисперсної фази, а за умови певної дисперсності частинок – також граничної упаковки і ущільнення системи. При замішуванні наповнених сумішей водою частинки наповнювача і цементу в просторовій структурній сітці фіксуються за допомогою коагуляційних контактів. Для структур глобулярного типу міцність контактів R залежить від ряду факторів:

$$R = \nu f(F_p; \varphi; S^2_{пит}), \tag{5.1}$$

де ν – постійна хімічної взаємодії; F_p – результативна сила взаємодії між частинками; φ – ступінь наповнення; $S_{пит}$ – питома поверхня частинок, що беруть участь у взаємодії.

Міцність наповненої цементної системи – результат синтезу процесів хімічної, фізико-хімічної, фізико-механічної взаємодії, в яких наповнювач приймає найактивнішу участь.

Традиційно в цементних композиційних матеріалах виділяють три рівня структури: мікро-, мезо- і макрорівень.

Мікрорівень характеризується молекулярною взаємодією продуктів гідратації цементу з наповнювачем. Важливою особливістю цього процесу є активна участь наповнювача в хімічних реакціях. Хімічно активні наповнювачі зміщують направленість реакцій в бік інтенсивного виділення продуктів гідратації, зв'язуючи останні в нерозчинні сполуки. Так, кремнеземисті наповнювачі, вступаючи у взаємодію з гідроксидом кальцію $Ca(OH)_2$, утворюють низькоосновні гідросилікати. Карбонати кальцію і магнію взаємодіють з алюмінатними клінкерними мінералами, утворюючи комплексні сполуки типу $3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot (Ca,Mg)CO_3 \cdot 11H_2O$. Виявлена також можливість обмінних реакцій між карбонатними наповнювачами та гідросилікатами кальцію.

Досягнення максимально можливої дисперсності наповнювачів зазвичай позитивно позначається на їх якості як компонентів БКМ. Характеризуючись високою питомою поверхнею, наповнювачі, поряд з прямою хімічною взаємодією, впливають на фізико-хімічні процеси біля поверхні розділу фаз. Так, в міру утворення конденсаційно-кристалізаційної структури відбувається формування епітаксиальних контактів між клеючою масою і зернами наповнювача.

У відповідності з вченням Гіббса–Фольмера, енергія утворення зародків кристалів значно зменшується при наявності центрів кристалізації, якими можуть виступати частинки наповнювача. Вірогідність довільного утворення зародків кристалів b_k може бути виражена рівнянням:

$$b_k = e^{\frac{-\Delta W}{KT}}, \tag{5.2}$$

в якому:

$$\Delta W = -\frac{3}{4}\pi r^3 (Q\Delta T / T) + 4\pi t r^3 \sigma_{т.р}, \quad (5.3)$$

де ΔW – зміна вільної поверхневої енергії між твердою і рідкою фазами; r – радіус частинок, що беруть участь у формуванні кристалу; K – стала Больцмана; T – температура; Q – прихована теплота кристалізації; ΔT – різниця температур при переохолодженні; $\sigma_{т.р.}$ – поверхневий натяг на межі «кристал–рідка фаза»; t – час.

Зменшуючи ΔW за рахунок енергії поверхневого розділу, наповнювач суттєво прискорює кристалізацію новоутворень. З рівняння (5.3) випливає, що в умовах тепловологої обробки цементні системи, які містять активні наповнювачі, дають більший ефект, ніж при твердінні в нормальних умовах.

Крім того, зменшуючи в результаті диспергування радіус зерен наповнювача і поверхневий натяг на межі «кристал–рідка фаза» за рахунок електролітів та інших прискорювачів твердіння, можна значно підвищити імовірність зародження нової фази. З ростом кристалів новоутворень відбувається наповнення мікропор цементного гелю. В результаті при оптимальній концентрації і дисперсності наповнювача утворюється дрібнозерниста структура, що позитивно впливає на технічних властивості штучного каменю.

Поряд з конструктивним, можливий і деструктивний вплив наповнювача. У випадку, якщо параметри наповнення виходять за межі оптимуму, у всьому об'ємі цементного каменю або на окремих його ділянках виникають розтягуючі напруження

$$\Delta R_т = 0{,}5\alpha\Delta h R_m/(\varepsilon_m L), \quad (5.4)$$

де α – ступінь гідратації тверднучої ділянки в'яжучого; Δh – товщина шару з декількох молекул, що вклинюються в зазор між кристалами і беруть участь у добудові кристалу, R_m – міцність вільного кристалу; ε_m – відносна деформація; L – розмір кристалу.

Таким чином, при надлишку високодисперсного наповнювача виникають ділянки самонапруження, що при рості кристалів може призвести до

утворення тріщин та інших порушень однорідності мікроструктури. Для зняття таких деструктивних напружень необхідне введення до складу наповнювача частинок більш крупних розмірів, при наявності яких можливе утворення епітаксіальних контактів, що пов'язані з силами електростатичного тяжіння і механічного защемлення.

Мезорівень характеризується фізичною взаємодією частинок наповнювача як між собою, так із частинками цементу, що підлягає гідратації. В гідратаційних системах на фізичній взаємодії частинок суттєво позначаються «стиснені» умови, які відрізняються різким збільшенням об'ємної концентрації твердої фази з переведенням частини об'ємної води у плівкову. Створення таких умов, наприклад при введенні суперпластифікаторів, дозволяє зменшити водовміст бетонних та розчинових сумішей. Маючи розмір на один-три порядки більше нижньої межі колоїдної дисперсності, частинки наповнювача фіксуються у просторовій сітці силами коагуляційних контактів. При достатньо тонкому прошарку дисперсійного середовища вони взаємодіють одна з одною. Сили зчеплення частинок:

$$F_c = \frac{2}{3}\pi Br / H^3, \tag{5.5}$$

де B – постійна молекулярної взаємодії; H – відстань між частинками.

Зближенню частинок протидіє поверхневий натяг цементного тіста $F_{ц.т}$, пропорційний градієнту поверхневого натягу і радіусу частинок в'яжучого $r_ц$:

$$F_{ц.т} = \pi r_ц (2\sigma_{т.р.} - \sigma_{т.в.}), \tag{5.6}$$

де $\sigma_{т.р}$, $\sigma_{т.в.}$ – поверхневий натяг на межі твердого тіла з дисперсним середовищем і вакуумом відповідно.

Особливістю колоїдних розчинів є те, що вони мають порівняно низьку кінетичну і агрегативну стійкість. Агрегативна нестійкість пов'язана з хімічними перетвореннями у цементному середовищі при переході до конденсаційно-кристалізаційної структури і втраті пластичності. Під кінетичною стійкістю розуміють властивість частинок утримуватися

поверхневими силами у зваженому стані, не осідаючи під дією сили тяжіння. Така стійкість забезпечується, якщо виконується умова:

$$mg \leq \sum_{i=1}^{n} F_з \,, \tag{5.7}$$

де m – маса зерен наповнювача; <u>*n*</u> – кількість контактів; $F_з$ – *i*-а сила зчеплення.

Для того щоб частинки потрапили у поле дії сил $F_з$, необхідно виконання умови $F_з > F_{ц.т}$ або щоб була прикладена зовнішня сила $F_{зов}$, яка в сумі з силою зчеплення виявилася б більшою ніж гранична в'язкість тіста. З іншого боку, $F_з$ – параметр, що залежить головним чином від відстані між частинками Н. Середня відстань між частинками наповнювача визначається відношенням середнього об'єму матриці $v_м$ до сумарної площі поверхні частинок:

$$H_{сер} = V_н/(V_м S_{пит}), \tag{5.8}$$

де $V_н$ – об'єм наповнювача; $S_{пит}$ – питома поверхня наповнювача.

Якщо прийняти для оцінки ступеня наповнення цементно-водної матриці величину $\varphi = V_н/V_м$ і врахувати, що для кулькоподібних частинок $S_{пит}$=3/*r*, то:

$$H_{сер} = r/(3\varphi). \tag{5.9}$$

Підставляючи $H_{сер}$ в (5.5), отримуємо значення середньої сили зчеплення для ідеального наповнювача:

$$F_{з.сер} = \frac{2}{3}Br/(r/(3\varphi))^3 = 18B\varphi^3/r^2 \tag{5.10}$$

Середня сила зчеплення визначається головним чином двома параметрами: радіусом частинок (або їх дисперсністю) та ступенем наповнення системи. Крім поверхневих сил, в наповненій цементно-водній системі діють кулонівські сили. На поверхні зерен наповнювача є некомпенсований електричний заряд. При однаковій природі походження заряду він буде одного знаку, і, починаючи з певної відстані, виникає додаткова сила електричного відштовхування $F_е$. При різній природі в'яжучої речовини і наповнювача заряди не співпадають, викликаючи додаткову

силу електростатичного тяжіння ($-F_e$), значення якої можна вирахувати за формулою:

$$F_e = q^2/(12rH), \quad (5.11)$$

де q – заряд; r – радіус частинок наповнювача; H – проміжок між ними. У випадку застосування модельного наповнювача:

$$F_{е.сер.} = q\varphi/(4r^2). \quad (5.12)$$

Без зовнішнього впливу частинки наповнювача у вказані діапазони потрапити не в змозі і, як наслідок, максимальна міцність контакту не забезпечується. Таким зовнішнім впливом можуть служити інтенсивні методи ущільнення наповнених систем. Однак вони дуже трудомісткі та енергоємні, тому найбільш перспективною потрібно вважати зміну параметрів в'язкості цементного тіста за рахунок застосування пластифікуючих поверхнево-активних добавок, зокрема особливо високоефективних – суперпластифікаторів. Крім зменшення $\sigma_{т.р}$ молекули поверхнево-активних добавок, адсорбуючись на поверхні частинок наповнювача, екранують їх, змінюючи або усуваючи електростатичну взаємодію.

Макрорівень характеризується формуванням БКМ на двох підрівнях: 1) наповнене в'яжуче тісто – заповнювач (пісок, щебінь); 2) дисперсний наповнювач – в'яжуче тісто.

На макрорівні наповнювач повинен забезпечити максимальну адгезійну міцність між цементним тістом і заповнювачем, максимальну когезійну міцність цементної матриці. При цьому ступінь наповнення має бути таким, щоб на початковій стадії формування структури були забезпечені задані реологічні параметри суміші.

Міцність контактної зони $R_к$ за інших рівних умов є основним структурним показником, який визначає міцність БКМ. Основним параметром, що характеризує $R_к$, прийнято вважати товщину прошарку цементного каменю $\delta_{ц.к.}$, формування якого під впливом енергетичних полів поверхні і хіміко-мінералогічного складу наповнювача протікає інакше, ніж в об'ємі. Оптимальна товщина $\delta_{ц.к.}$ визначається за умови забезпечення максимальної об'ємної концентрації каркасу з частинок наповнювача при одночасному задоволенні вимог до реологічних властивостей і міцності.

Відстань між суміжними елементами жорсткого каркасу регулюється в основному питомим вмістом в'яжучої речовини в БКМ і водов'яжучим співвідношенням. Зменшення міжзернових відстаней в розчинах на кварцовому піску за рахунок введення дисперсного наповнювача з 210 до 30 мкм дозволяє у 1,5…2 рази збільшити твердість цементного каменю.

5.2. Активація мінеральних наповнювачів

Суттєве посилення структуруючої ролі мінеральних наповнювачів БКМ досягається при їх активації. Під активацією наповнювачів розуміють сукупність технологічних прийомів, спрямованих на підвищення їх активності. Активність наповнювачів характеризується їх здатністю як до хімічного, так і фізико-хімічного впливу на процеси формування штучного каменю. Хімічна активність наповнювачів у більшості випадків пов'язана з їх пуцолановою природою й достатньо добре вивчена. Значно менше вивчена здатність наповнювачів брати участь у фізико-хімічних та фізико-механічних процесах організації структури цементних порошків, цементного каменю, розчинів та бетонів.

До основних досліджених способів активації наповнювачів відноситься подрібнення (*механічний спосіб*) і модифікування поверхні частинок мінеральними або органічними добавками (*хімічний спосіб*). Перспективним можна вважати комбінацію обох способів (*механіко-хімічний спосіб*).

Аналіз механізмів контактних взаємодій в наповнених цементних системах дозволяє намітити шляхи активації наповнювачів задля посилення їх адгезії до зв'язуючого та підвищення структуроутворюючої ролі. При виборі наповнювачів та визначенні шляхів їх активації бажано прагнути до утворення хімічно нерівноважних систем з високою адгезійною міцністю.

Утворення достатньо міцних адгезійних контактів в системі «цемент–наповнювач» можливе лише у тому випадку, якщо поверхнева енергія наповнювача значно вища, ніж цементу. Цей висновок базується на термодинамічній концепції адгезії, у відповідності з якою основна роль у формуванні адгезійної міцності відводиться відношенню значень поверхневої енергії адгезиву $W_{ад}$ і субстрату $W_{суб}$. При цьому обов'язковою є умова:

$$W_{ад} < W_{суб}.$$

Шляхи фізико-хімічної активації наповнювачів значною мірою випливають з рівняння Дюпре – Юнга, яке враховує додатково вплив адсорбції парів і структуруючого ефекту твердої поверхні:

$$W_{ад} = W_т - W_т^*(m + \cos\theta), \quad (5.13)$$

де $W_{ад}$ – робота адгезії; $W_т^*$ – вільна поверхнева енергія твердого тіла в атмосфері парів або газів; $m = \sigma'_р/\sigma_р > 1$ ($\sigma'_р$ поверхневий натяг рідини, орієнтований під впливом силового поля твердої поверхні).

Поверхнева енергія є складовою частиною повної енергії твердого тіла. яка визначається сумарним ефектом енергії коливання атомів, кінетичної енергії хаотичного поступального і обертового руху мікрочастинок (молекул, атомів, іонів, вільних електронів та ін.), потенціальної енергії взаємодії цих частинок, енергії електронних оболонок атомів і іонів, внутрішньоядерної енергії, енергії електромагнітного випромінювання.

Відповідно теорії Гіббса – Гельмгольца, вільна питома поверхнева енергія визначається з рівняння:

$$U = \sigma - T\partial\sigma/\partial T, \quad (5.14)$$

де U – повна поверхнева енергія; $T\partial\sigma/\partial T$ – теплота утворення одиниці поверхні.

Для кристалічних твердих тіл питома поверхнева енергія залежить від міцності решітки, а також від властивостей середовища, яке оточує тіло. Ефективним способом активації наповнювачів за рахунок збільшення поверхневої енергії є механо-хімічна обробка. Збільшення поверхневої енергії спричиняється, насамперед, розривом міжатомних зв'язків. Це має місце при подрібненні, помелі, стиранні твердих тіл. Нові свіжовідформовані поверхні мають значно більш високі значення поверхневої енергії, що обумовлює їх високу адгезійну активність. Особливий енергетичний стан нових поверхонь подрібнених мінеральних матеріалів можна пояснити утворенням великої кількості ненасичених валентних зв'язків. Так, при подрібненні кристалів кварцу в результаті розриву значної кількості зв'язків Si-O на поверхні зерен утворюються іони Si^{4+},O^{2-}. Певний внесок

у підвищення активності кремнеземистого наповнювача при подрібненні дає також його поверхнева аморфізація. При подрібненні, наприклад, карбонатних матеріалів відбувається глибоке порушення їх кристалічної структури аж до часткової дисоціації з виділенням CO_2.

Механічні процеси при подрібненні мінеральних матеріалів викликають, поряд зі збільшенням їх поверхневої енергії, зростання ізобарного потенціалу порошків і, відповідно, їх хімічної активності, що також сприяє високій адгезійній міцності при контакті їх зі зв'язуючими. Однак слід враховувати схильність мелених порошків до швидкого дезактивування на повітрі в результаті їх високої адсорбційної активності і взаємної компенсації утворених зарядів. Час існування в повітряному середовищі радикалів, які виникають при механо-хімічній обробці, складає всього $10^{-3}...10^{-6}$ с. Адсорбція свіжомеленими порошками парів вологи та вуглекислого газу з повітря та насичення некомпенсованих молекулярних сил приводять не тільки до «старіння» поверхні наповнювачів, але і служить додатковою перешкодою утворенню надійних адгезійних контактів. У зв'язку з цим механо-хімічна активація наповнювачів ефективна при створенні на їх зернах первинного контактного структурованого зв'язуючого шару безпосередньо в процесі подрібнення.

Найчастіше зустрічаються випадки, коли поверхнева енергія наповнювача $E_н$ нижча поверхневої енергії зерен в'яжучої речовини $E_в$ ($E_в/E_н>1$). Відносне співвідношення між розміром частинок наповнювача $d_н$ і зернами в'яжучої речовини $d_в$ для цих випадків рекомендується в межах $d_н/d_в = 3 ... 10$. Ці рекомендації розроблені на основі уявлень про утворення кластерів і поетапної організації структури композиційного матеріалу. У тих випадках, коли поверхнева активність наповнювача вище поверхневої активності в'яжучого матеріалу, оптимальний розмір частинок наповнювача рекомендується рівним розміру зерен цементу. Подальше зменшення діаметра частинок наповнювача збільшує вірогідність їх об'єднання у власні кластерні структури, що призводить до розвитку внутрішніх поверхонь розділу і тріщиноутворення. Величина поверхні розділу фаз «наповнювач – в'яжуча речовина» в одиниці об'єму може характеризуватися параметром, пропорційним добутку ступеня наповнення, дисперсності і поверхневої активності.

Активації адгезійної властивості наповнювачів за рахунок збільшення їх вільної поверхневої енергії можна досягнути також дією електричного і магнітного полів, ультразвуковою обробкою, за допомогою іонізуючого випромінювання.

Отримання частинками заряду в електричному полі може бути здійснено трьома шляхами: контактною зарядкою на електроді; об'ємною зарядкою у зваженому стані за допомогою коронного розряду, трибозарядкою частинок, тобто придбанням ними заряду за рахунок тертя або руйнування агломерату.

Трибозарядка частинок відбувається, наприклад, в процесі подрібнення і виникає як результат флуктуації іонів. Поряд з механо-хімічними процесами вона відіграє певну роль в процесах активації мінеральних речовин.

Для досягнення високої адгезійної міцності важливо забезпечити необхідне змочування наповнювача зв'язуючою речовиною. Ефективним шляхом зменшення міжфазної поверхневої енергії і покращення змочення є обробка наповнювачів поверхнево-активною речовиною (ПАР). Зменшення міжфазної поверхневої енергії при створенні адсорбційно-активного середовища визначається рівнянням:

$$\Delta W_{т.р} = KT\int_{0}^{c} n_s(c)d\ln c, \tag{5.15}$$

де $\Delta W_{т.р}$ – різниця міжфазної поверхневої енергії без ПАР і в присутності ПАР з концентрацією c; n_s – адсорбція, яка визначається числом молекул ПАР, які адсорбувалися на 1 см^2 поверхні розділу фаз; K – постійна Больцмана; T – абсолютна температура,^{0}K.

При виборі ПАР потрібно враховувати хімічну природу як наповнювача, так і зв'язуючої речовини. Зокрема, якщо наповнючами служать солі лужноземельних металів (карбонати, силікати і алюмінати кальцію і магнію), для цементних та інших систем з гідрофільним зв'язуючим доцільно застосування аніоноактивні ПАР.

Необхідною умовою ефективності ПАР є їх здатність до хемосорбційної взаємодії з поверхнею частинок наповнювача. В загальному випадку для мінеральних наповнювачів кислотного характеру найбільш ефектив-

ними є ПАР катіоноактивного типу, а основного – аніонактивні. Вплив адсорбційно-активного середовища росте з підвищенням дисперсності наповнювача і його концентрації, що пов'язане зі збільшенням міжфазної поверхні і, відповідно, із надлишковою поверхневою енергією.

Мінімальне значення поверхневої енергії на міжфазній поверхні поділу досягається при умові близькості молекулярної природи зв'язуючої речовини і наповнювача. Відповідно з правилом Ребіндера $\sigma_{т.р}$ тим нижча, чим менша різниця в полярності твердих тіл.

Одним зі шляхів активації наповнювачів є створення оптимального рельєфу їх поверхні. Збільшення шорсткості наповнювача не тільки сприяє механічному заклиненню зв'язуючої речовини, але і підвищує площу поверхні контакту. Збільшення адгезійної міцності в цьому випадку проходить і за рахунок покращення умов змочування. Відповідно відношенню Вентцеля-Дерягіна кут змочування на реальній твердій поверхні θ' залежить від коефіцієнта шорсткості k – відношення дійсної площі поверхні до уявної:

$$\cos\theta' = k\cos\theta, \tag{5.16}$$

Змочувальна рідина розтікається по твердій поверхні за умови:

$$k\cos\theta > 1. \tag{5.17}$$

Форма частинок і рельєф їх поверхні залежать від типу помольних агрегатів і природи мінералів. Так, при грубому подрібненні піску у вібромлині крупні зерна виходять округленими, а дрібні – більш кутастими. При подрібненні у кульовому млині до розміру частинок 0,15…0,6 мм переважають круглі зерна. Дезінтеграторний помел переважно дає кутасті зерна мінерального наповнювача.

Поряд зі шляхами активації адгезійної взаємодії наповнювачів із в'яжучими, безсумнівний інтерес представляють і способи активації наповнювачів з метою інтенсифікації епітаксіальної кристалізації в'яжучої речовини. Відзначено, наприклад, стосовно до цементних систем, що наповнювачі є більш кращими підкладками для утворення зародків гідратних новоутворень, ніж частинки вихідного цементу. Двомірні зародки гідратів міцно фіксуються на поверхні наповнювача

та інтенсифікують організований ріст структури цементного каменю у напрямку, перпендикулярному поверхні частинок наповнювача. Зародки кристалів новоутворень, що утворюються на частинках вихідного цементу, в результаті їх розчинення можуть змиватися водою і виявляються в ній у зваженому стані, що сприяє організації випадкової, неорганізованої структури цементного каменю.

Ефективність наповнювачів при кристалоутворенні збільшується в міру підвищення їх дисперсності, кристалохімічної близькості до в'яжучої речовини, введення активуючих хімічних присадок.

При виборі способу активації наповнювачів необхідно враховувати поряд з ефектом підвищення їх активності, технологічність та енергоємність процесу обробки порошкоподібного компонента, можливу продуктивність агрегатів, керованість і стабільність параметрів, що досягаються.

Доступний спосіб підвищення активності наповнювачів у змішувачах-активаторах, що створюють високі градієнти швидкостей і турбулентні потоки, завдяки яким змінюється енергетичний стан поверхні порошків і підвищується їхня активність. Цей спосіб застосовується, хоча і обмежено, для активації цементів і наповненого цементного тіста, де особливо важливий ефект дефлокуляції.

Роль найбільш активних наповнювачів можуть виконувати ультрадисперсні порошки, т.з. *мікрокремнеземи* (МК), що вловлюються при газоочистці на ряді металургійних виробництв, наприклад, при виробництві феросплавів. На Україні мікрокремнеземи утворюються як відходи на Стаханівському, Запорізькому та інших металургійних заводах. Ефективність МК як активних наповнювачів бетонів показана в багатьох роботах як зарубіжних, так і вітчизняних дослідників. Ці роботи виконані, як правило, для бетонів з відносно високими витратами цементу. Унікальна питома поверхня (до 2000 $м^2/кг$) у поєднанні з аморфізованою структурою частинок кремнезему, наявністю таких домішок, як карбід кремнію, які мають високу поверхневу енергією, обумовлюють найбільшу структуруючу та реакційну здатність цих ультрадисперсних матеріалів у порівнянні з іншими наповнювачами цементних систем.

Вміст МК в бетонах рекомендується у кількості 20...50 кг/м^3. Більший вміст МК призводить до різкого росту водопотреби бетонних сумішей, необхідності підвищеної кількості суперпластифікаторів, зниження тріщиностійкості бетонів.

Для малоцементних бетонів, коли потрібна витрата наповнювача співвідноситься з витратою цементу або більша, МК цікаві як активуючі компоненти композиційних наповнювачів.

Замінником мікрокремнезему може бути *високоактивний метакаолін*. В якості одного зі способів активації мінеральних наповнювачів і, зокрема, золи-винесення можна розглядати суміщення їх з такими високоактивними ультрадисперними продуктами, як мікрокремнеземи і метакаолін.

5.3. Зола-винесення та мікрокремнезем – ефективні мінеральні наповнювачі бетонів і будівельних розчинів

Щорічно в світі утворюється близько 370 млн тонн золошлакових відходів, в тому числі в Україні – 10 млн тонн і ще у відвалах знаходиться – 50 млн тонн. Вирішення екологічних та економічних проблем України, пов'язаних з використанням відходів енергетики у будівництві, потребує розробки ефективних технологій їх переробки, що включають не тільки методи їх зв'язування різноманітними видами в'яжучих речовин, але й активацію інертної складової відходів, щоб забезпечити максимальний ступінь їх утилізації та створити передумови для отримання якісних будівельних матеріалів. Активація золошлакових відходів направлена на отримання високонаповнених золомістких в'яжучих систем та бетонів на їх основі.

Ефективні способи введення значної кількості золошлакових відходів до складу різних видів будівельних матеріалів, зокрема бетонних сумішей, можуть бути реалізовані шляхом використання сучасних технологій отримання в'яжучих низької водопотреби, тонкомелених цементів (ТМЦ) та інтенсивної технології роздільного приготування складових бетонної суміші (ІРТ). Вибір технології утилізації зазначених відходів повинен здійснюватись з урахуванням економічного, екологічного та технічного факторів.

Кількість золошлакових відходів, що використовується у складі в'яжучої речовини та бетонної суміші, може бути збільшена за рахунок її активації різними способами, в тому числі механічним, хімічним, термічним та комплексним (гідромеханічним, механохімічним, електромеханохімічним). Вибір способу активації залежить від хіміко-мінералогичного складу золи, способу її отримання, а також від складу в'яжучої системи, до якої цю золу додають.

Активація золи сприяє практичної реалізації досить популярної концепції «HVFA», або «High Volume Fly Ash Concrete» («Високонаповнений бетон на основі золи-винесення»). Ця концепція передбачає широке впровадження цементів, у складі яких вміст золи перевищує 30…40%, що відповідає ідеям Концепції сталого розвитку та Кіотському протоколу. Такий підхід дозволяє по-іншому оцінити роль золи у цементній системі, розглядаючи золу не як «допоміжний», а як «базовий» сировинний компонент.

Ідея активації золи активно досліджується протягом останніх 50 років. Аналіз відомої інформації дозволяє виділити три основні види активації золи-винесення (або в'яжучих речовин на її основі): механічну, хімічну та термічну.

Механічна активація полягає у підвищенні питомої поверхні вихідної золи шляхом її помелу. Це сприяє не тільки кількісному підвищенню реакційної здатності реагентів, але й має якісний ефект: формування нових активних поверхонь алюмосилікатної фази, що містять мікродефекти, які відрізняються високою поверхневою енергією і, відповідно, реакційною здатністю. У той же час підвищення питомої поверхні золи більше 700 $м^2$/кг, призводить до зниження міцності бетонів та розчинів внаслідок збільшення водопотреби. Відокремлення найбільш тонкої фракції золи (до 45 або 90 мкм) можливо не тільки завдяки помелу, але й шляхом сепарації. Такий підхід сприяє економії енергії на помел, але не дозволяє утилізувати золу в повному обсязі.

Хімічна активація золи найчастіше пов'язана з розчиненням алюмосилікатного скла золи у лужному середовищі. Кислотна активація, яка іноді використовується у хімічній технології, не знайшла використання в технології будівельних матеріалів у зв'язку з високою вартістю, а також небезпечністю для персоналу та обладнання.

Сьогодні існують декілька напрямків хімічної активації: **лужноземельна**, **сульфатна** та **лужна**. У першому випадку як активатор золи використовують портландцемент або вапно; фазовий склад новоутворень представлений переважно низькоосновними гідросилікатами кальцію. У другому випадку як активатор використовують сульфати кальцію (гіпс або наближені до нього за складом речовини), а фазовий склад новоутворень представлений переважно різними видами гідросульфоалюмінатів кальцію. У третьому випадку активаторами є гідроксиди, силікати або карбонати лужних металів, а новоутворення представлені відповідно лужноземельними або лужними гідросилікатами та гідроалюмосилікатами.

Недоліком сульфатної активації золомістких цементів є нестабільність у часі гідросульфоалюмінатів, у першу чергу – етрингіту, а також можливість утворення вторичного етрингіту, що може призвести до розвитку деструктивних процесів у структурі бетону, що твердіє. У той же час, як було показано нашими дослідженнями, сульфатна активація в присутності силікатних добавок може бути ефективно використана для отримання довговічних золомістких цементів та матеріалів на їх основі незалежно від технології випалювання вугілля та вилучення золи.

Лужноземельна активація традиційно проводилась з використанням сполук на основі лужноземельних металів (кальційвмістких речовин: вапна, портландцементу тощо). Отримані таким чином вапняно-зольні в'яжучі або пуцоланові портландцементи на основі золи знайшли широке використання у будівельній галузі. Як правило, традиційний підхід не дозволяє вводити значну кількість золи до складу в'яжучої системи, що стримує подальший розвиток концепції використання «високозоломістких» цементів. Прогрес у розвитку лужних в'яжучих систем дозволив запропонувати інші підходи до вирішення цієї проблеми, що передбачають використання сполук лужних металів. Особливістю таких систем, де використовується лужна активація, є високе значення pH дисперсійного середовища.

При відповідному підборі складу та концентрації лужного активатора, сполуки лужних металів різко інтенсифікують першу стадію хімічної деструкції вихідної алюмосилікатної фази золи, а потім приймають активну

участь у процесах синтезу водостійких елементів мікроструктури та розвитку міцності у часі.

Термічна активація базується на збільшенні розчинності кремнезему та глинозему при підвищенні температури. Що стосується цементів на основі активованих зол, то термічна активація використовується на етапі мокрого помелу або теплової обробки відформованих виробів (пропарювання, автоклавування тощо). Як і у випадку механічної, термічна активація ефективна тільки у поєднанні з хімічною. Слід зазначити, що на відзнаку від механічної активації, яка визначає переважно кінетичний аспект активації, вибір температури обробки в значній мірі може визначати напрям процесу структуроутворення і, відповідно, фазовий склад новоутворень.

Згідно з результатами досліджень для хімічної активації кислої золи як з технологічної, так і з економічної точок зору, найбільш придатним є лужноземельно-сульфатний метод, причому при такій активації додатково потрібно використовувати пуцоланову та пластифікуючу добавки. Введення пуцоланової добавки необхідно для формування довговічного штучного каменю шляхом попередження та запобігання процесам утворення вторинного етрингіту або таумаситу. Додаткове використання пластифікуючої добавки (враховуючи відносно велику кількість використаної золи у складі в'яжучої системи) необхідно як для регулювання реологічних властивостей отриманих бетонних сумішей, так і кінетики набору міцності бетону на ранніх етапах твердіння.

Вибір пластифікуючої добавки здійснюється з урахуванням хімічного складу як базової в'яжучої речовини, так і мінеральних добавок, введених додатково. Так, при використанні сульфатної або лужноземельносульфатної активації золи краще застосовувати сульфатмісткі пластифікуючі добавки, наприклад, добавки суперпластифікаторів із группи нафталінформальдегідів.

З урахуванням вищенаведеної інформації були розроблені фізико-хімічні основи отримання золонаповнених в'яжучих систем на основі кислої золи, що передбачали одночасне введення сульфатної, пуцоланової та пластифікуючої добавок. В'яжучі композиції були підібрані так,

щоб кількість портландцементу не превищувала 20 мас. %. Як сульфатний компонент було використано нерозчинний ангідрит, а як пуцоланову добавку – мікрокремнезем або метакаолін.

З використанням математичних методів планування експерименту було досліджено кінетику набору міцності та процеси гідратації золоцементних композицій, що містять 10% добавки нерозчинного ангідриту (випаленого при температурі 450° С), і (5...10)% добавки мікрокремнезему або метакаоліну при різних значеннях водоцементного відношення (В/Ц = 0,22; 0,25; 0,28).

За допомогою фізико-хімічних методів досліджень встановлено, що новоутворення модифікованих в'яжучих композицій на ранніх етапах гідратації представлені переважно етрингітом та низькоосновними гідросилікатами кальцію. Кінетика набору міцності на пізніх етапах твердіння стабілізується за рахунок синтезу у складі продуктів гідратації термодинамічно стабільних сполук, представлених низькоосновними гідросилікатами кальцію, модифікованими гідросилікатами кальцію типу епістільбіту та гідрогранатами.

Слід відмітити позитивний вплив мікрокремнезему на експлуатаційні властивості отриманого штучного каменю, але при цьому мають місце деякі технологічні труднощі, пов'язані з введенням цієї добавки до бетонних сумішей та підвищенням собівартості композицій. Для усунення вказаних недоліків видається доцільним у якості кремнеземистої добавки на заміну мікрокремнезему використовувати метакаолін, який має достатньо високу пуцоланову активність і є більш технологічним та менш дефіцитним продуктом на сучасному будівельному ринку.

Результати дослідження поверхні сколу штучного каменю за допомогою електронної мікроскопії свідчать про залежність форми утворених кристалів етрингіту від наявності у складі в'яжучої речовини кремнеземистої добавки та її виду (рис. 5.1).

При модифікації золо-цементних композицій сульфатом кальцію на ранніх етапах твердіння утворюються короткі кристали етрингіту, середня довжина яких складає 5 μm (рис. 5.1, а–в). В разі модифікації золоцементних композицій сульфатними та кремнеземистими добавками середня довжина утворених кристалів етрингіту значно зростає і досягає

20–30 μm (рис. 1, г–з). У той же час ступінь ущільнення гідратних фаз залежить від виду використаної кремнеземистої добавки і є значно більшим при використанні метакаоліну ніж мікрокремнезему.

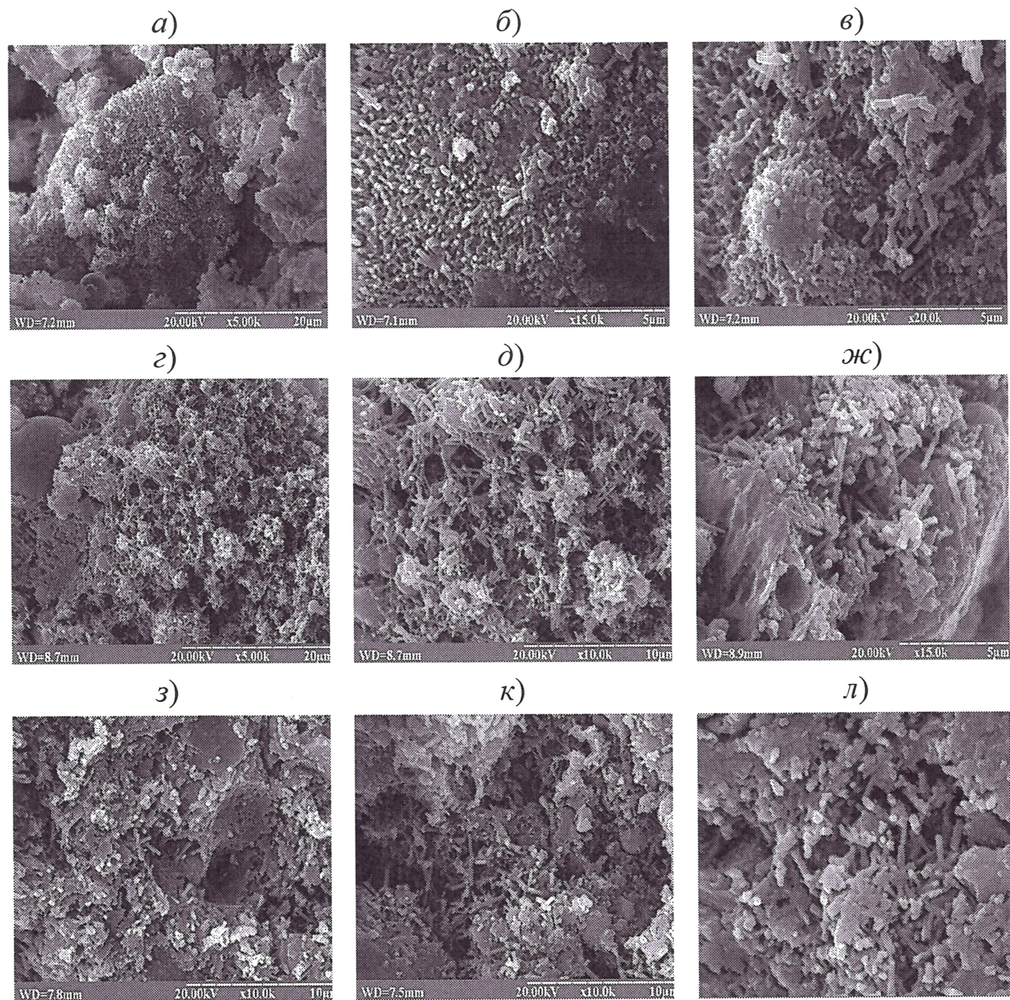


Рис. 5.1. *Фотографії поверхні сколу штучного каменю на основі золо-цементної композиції, модифікованої сульфатом кальцію (а–в), а також додатково мікрокремнеземом (г–ж) або метакаоліном (з–л)*

За результатами фізико-механічних досліджень щодо модифікації золо-цементних композицій сульфатними та кремнеземистими добавками було виділено композиції оптимального складу (за показниками міцності на ранніх етапах твердіння) та вивчено їх стабільність міцності у часі на пізніх етапах гідратації (рис. 5. 2).

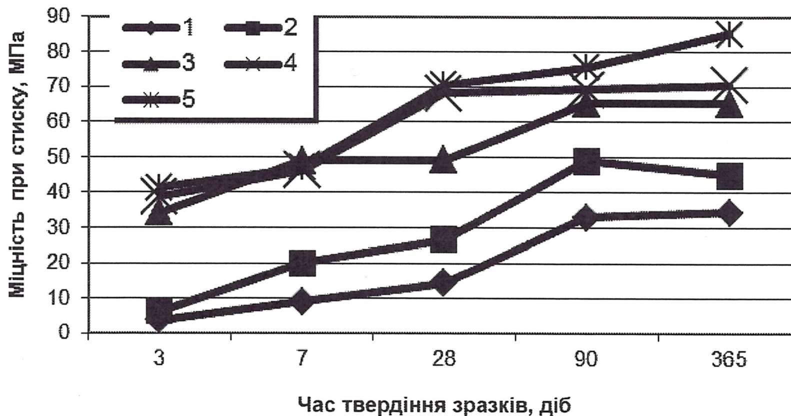


Рис. 5.2. *Кінетика нарощування міцності штучного каменю на основі досліджених композицій: 1 – 20% портландцементу + 80% золи; 2 – 20% портландцементу + 70% золи + 10% сульфату кальцію; 3 – 20% портландцементу + 60% золи + 10% сульфату кальцію+ 10% мікрокремнезему; 4 – 20% портландцементу + 60% золи + 10% сульфату кальцію + 10% метакаоліну; 5 – 100% портландцементу*

Спад міцності композицій, модифікованих сульфатом кальцію, ймовірно може бути пояснений частковою перекристалізацією етрингіту в моносульфатну форму. Міцність композицій, модифікованих дисперсними кремнеземистими добавками, зберігається стабільною за рахунок стійкого існування етрингіту та утворення на його основі твердих розчинів з наступним синтезом гідрогранатів. Поряд із зазначеними новоутвореннями має місце кристалізація додаткової кількості низькоосновних гідросилікатів типу епістільбіту. На базі запропонованих золо-цементних в'яжучих речовин із підвищеним вмістом золи (до 65%) запроектовано склад бетонних сумішей, що забезпечують отримання бетонів класу В40, пористість

яких не перевищує 4%, а водопоглинання становить до 5%. Вивчено довговічність розроблених складів бетонів шляхом дослідження їх кінетики набору міцності, зносо-, морозо-, атмосферо- та корозійної стійкості. Встановлено, що введення високодисперсної кремнеземистої добавки (у кількості 8%) до складу золо-цементносульфатних систем забезпечує більш рівномірний набір міцності бетонів на всіх етапах твердіння (табл. 5.1).

Таблиця 5.1

Кінетика зміни міцності розроблених складів бетонів на основі модифікованих золо-цементних в'яжучих речовин

Склад в'яжучої композиції, %				Міцність на стиск, МПа, після твердіння, діб				
портланд-цемент	зола	$CaSO_4$	метакаолін	3	7	28	90	365
100	0	0	0	27,8	29,7	66,4	68,9	75,0
20	72	8	0	12,9	17,7	34,2	47,3	45,1
20	68	8	0	21,3	23,3	45,4	55	69,3
20	64	8	8	15,6	24,2	51,6	61,3	71,0

Вивчено корозійну стійкість бетонів на основі золо-цементних систем, модифікованих сульфатом кальцію, мікрокремнеземом або метакаоліном, у агресивних середовищах, представлених розчинами сульфату натрію та магнію. Отримані значення коефіцієнтів корозійної стійкості $Кс_{1,2}$= 1,22... 2,29 перевищують показники корозійної стійкості $Кс_{1,2}$= 0,78...1,22 (для сульфатостійких портландцементів) та $Кс_{1,2}$= 0,91...1,4 (для шлаколужних в'яжучих речовин).

Використання сульфатно-кремнеземистих добавок для активації зо-ломістких цементів дозволяє отримати вяжучі системи, що відповіда-

ють вимогам до цементів європейського класу CEM I 42,5 (EN 197-1) при більш високих показниках корозійної стійкості, в тому числі сульфатостійкості, стійкості до развитку внутрішньої корозії та дифузії хлоридів, що є особливо важливим при використанні бетонних конструкцій у морській воді.

Розглянутий принцип композиційної побудови золомістких в'яжучих систем було використано і при розробці будівельних матеріалів на основі флюїдальної золи, яка в своєму складі містить, крім алюмосилікатної скловидної фази, також сульфат кальцію та вільний CaO. При використанні такої золи, як основи для отримання в'яжучих систем, утворення стабільного складу продуктів гідратації досягається за рахунок «скритої» сульфатної та лужноземельної активації, яка забезпечує направлений синтез твердих розчинів на основі етрингіту, модифікованого сульфат-аніонами. Утворення таких розчинів не тільки стабілізує міцнісні показники штучного каменю у часі, але й запобігає синтезу вторинного етрингіту та розвитку деструктивних процесів у структурі цементного каменю.

Розроблені склади золомістких бетонів доцільно впроваджувати при спорудженні об'єктів спеціального призначення, зокрема у дорожньому та гідротехнічному будівництві. Використання запропонованих технічних рішень дозволяє знизити витрати портландцементу (на 80%), зберегти природні ресурси, скоротити витрати палива та енергії (до 60%) та ефективно вирішувати проблеми охорони навколишнього середовища.

5.4. Особливості проектування складу золомістких бетонів та критерії ефективності використання цементу у виробництві БКМ із застосуванням дисперсних техногенних продуктів

В основу розрахунку складів золомістких бетонів покладено традиційний розрахунково-експериментальний метод, який використовується при проектуванні складів звичайних важких бетонів.

Розрахунок складу золомістких бетонів проводиться в такій послідовності. Залежно від заданих значень рухомості бетонної суміші, марки цементу і умов тверділня встановлюється витрата золи З і по відомих рекомендаціях – витрата води В. Для необхідної міцності $R_б$ при роз-

рахунку складів золомістких бетонів на цементі із заданою активністю $R_ц$ і в якості заповнювачів А обчислюється приведене цементно-водне відношення:

$$(Ц/В)_{пр} = \frac{R_б \pm 0{,}5AR_ц}{AR_ц}. \qquad (5.20)$$

В якості $(Ц/В)_{пр}$ приймається цементно-водне співвідношення золомісткого бетону, що забезпечує міцність при стиску, ідентичну міцності бетону без золи. Його значення можна визначити за формулою:

$$(Ц/В)_{пр} = \frac{Ц + K_{ц.е} \cdot З}{В}, \qquad (5.21)$$

де Ц і В – відповідно витрата цементу і води в золомісткому бетоні; $K_{ц.е}$ – коефіцієнт цементуючої ефективності золи; З – витрати золи.

Показник $K_{ц.е}$ залежить від особливостей золи, проектної міцності бетону і марки цементу. Після визначення величини $(Ц/В)_{пр}$ і оптимального вмісту води з урахуванням пластифікуючих добавок можна знайти необхідне Ц/В золомістких бетонів і витрату цементу. Величина $K_{ц.е}$ для зол Ладижинської і Бурштинської ТЕС для бетонів з широким діапазоном міцності складає 0,2…0,4.

Для досягнення високої міцності золомістких бетонів певне значення має хіміко-мінералогічний склад клінкеру. У ранньому віці росту міцності бетону сприяє підвищений вміст в клінкері лугів, що прискорюють хімічну взаємодію золи і цементу. У більш пізньому віці для прояву пуцоланової реакції золи кращі цементи з підвищеним вмістом аліту, які при гідролізі утворюють значну кількість $Ca(OH)_2$.

Для золомістких бетонів значний ефект дає введення добавок ПАР та прискорювачів твердіння. Пластифікуючі ПАР чинять дефлокуючу дію на високодисперсні золи, які схильні до агрегування. Частка флокул у золі складає 10…15%, і вони поглинають 6…9 л води на кожні 100 кг.

Введення в золомісткі бетони добавок повітровтягувальних ПАР суттєво збільшує їх морозостійкість.

Для оцінки ефективності використання цементу запропоновані відносні показники, що характеризують витрату цементу або його вартість

на одиницю міцності, а також відношення міцності бетону до витрати цементу, тобто показник міцності бетону (розчину) на 1кг витраченого цементу. Однак за допомогою цих показників зручно порівнювати ефективність різних цементів лише для бетонів з однаковими значеннями міцності в заданий термін і за певних умов твердіння бетону. Більш універсальним показником є *коефіцієнт раціонального використання* цементу $К_{р.в.ц}$, що являє відношення питомих витрат на цемент, які йдуть на виготовлення бетону або залізобетонних виробів з визначеними властивостями при деякому еталонному варіанті, до витрат на цемент і заходи, що сприяють зниженню його витрат, при даному технологічному рішенні:

$$К_{р.в.ц} = \frac{S_{ц.ет}}{S_ц + S_{т.п}} = \frac{С_{ц.ет}Ц_{ет}}{С_цЦ + S_{т.п}}, \quad (5.22)$$

де $S_{ц.ет}$ і $S_ц$ – питомі витрати на цемент, що йде на 1 м^3 бетону або визначену конструкцію відповідно при еталонному і даному варіантах технологічного рішення; $S_{т.п}$ – питомі приведені витрати на комплекс технологічних прийомів, спрямованих на скорочення витрат цементу без погіршення якості бетону (введення добавок, електро- або паророзігрів суміші і т.д.); $С_{ц.ет}$ і $С_ц$ – вартості відповідно еталонного і застосованого цементів; $Ц_{ет}$ і Ц – витрати умовно еталонного і порівнювального цементів для отримання бетону з заданими проектними вимогами.

Вартісний критерій $К_{р.в.ц}$ при однаковій ціні еталонного і порівнюваного цементів перетворюється у фізичний – відносну витрату цементу, що виражається, наприклад, відношенням витрати цементу для одержання бетону визначеної якості при нормальному твердінні до необхідної витрати цементу при тепловій обробці.

Критерій $К_{р.в.ц}$ може використовуватися для аналізу ефективності цементів різної вартості і якості при зміні активності, нормальної густоти тощо. У табл.5.2 для прикладу показана зміна витрати шлакопортландцементу і портландцементу з мінеральними добавками, питомої витрати цементу на одиницю міцності і $К_{р.в.ц}$ зі зміною рухомості бетонної суміші і класу бетону на щебені з найбільшою крупністю 20 мм, що піддається тепловій обробці для досягнення 85% проектної міцності. При розрахунку

$К_{р.в.ц}$ в якості умовно еталонного використана витрата портландцементу ПЦІ 500, необхідного для одержання бетону відповідних класів при нормальному твердінні.

Таблиця 5.2

Ефективність використання цементів у бетонах

Проектний клас бетону	Осадка конуса бетонної суміші, см	Витрата цементу, кг/м^3		Питома витрата цементу на одиницю міцності		$К_{р.в.ц}$	
		М400	М500	М400	М500	М400	М500
B15	4...6	355	315	1,775	1,575	$\frac{0,7}{0,98}$	$\frac{0,78}{0,95}$
	1...3	335	295	1,675	1,475	$\frac{0,69}{0,98}$	$\frac{0,78}{0,96}$
B20	4...6	405	360	1,620	1,440	$\frac{0,72}{1,03}$	$\frac{0,81}{0,99}$
	1...3	385	340	1,540	1,360	$\frac{0,71}{1,03}$	$\frac{0,71}{1,0}$
B22,5	4...6	485	410	1,617	1,433	$\frac{0,73}{1,04}$	$\frac{0,82}{1,00}$
	1...3	430	385	1,433	1,283	$\frac{0,73}{1,05}$	$\frac{0,82}{1,01}$
B25	4...6	530	460	1,510	1,310	$\frac{0,73}{1,04}$	$\frac{0,83}{1,02}$
	1...3	495	430	1,410	1,230	$\frac{0,73}{1,05}$	$\frac{0,84}{1,04}$

Примітка. В чисельнику приведений $К_{р.в.ц}$ для бетонів на портландцементі, у знаменнику – на шлакопортландцементі.

З табл.5.2 видно: якщо питома витрата цементу марок 400 і 500 на одиницю міцності знижується з підвищенням міцності бетону приблизно однаково, то зміна $К_{р.в.ц}$ істотно відрізняється; для бетонів на цементі марки 400 $К_{р.в.ц}$ залишається практично однаковим в міру підвищення міцності бетону, а на цементі марки 500 він помітно збільшується. Така зміна $К_{р.в.ц}$ наочно показує підвищення ефективності цементу марки 500 в міру зростання класу бетону. Для бетону класу B15 цемент марки 500 менш ефективний, ніж цемент марки 400, що обумовлено меншою вартістю останнього. Величина $К_{р.в.ц}$ показує ефективність застосування шлакопортландцементу в умовах теплової оброб-

ки при підвищених вимогах до міцності. Питома витрата цементів на одиницю міцності при цьому в умовах приведеного прикладу практично однакова.

За допомогою $К_{р.в.ц}$ можна оцінювати ефективність використання цементу при аналізі не тільки технологічних, але й проектних рішень, пов'язаних зі зниженням матеріалоємності виробів і конструкцій. Наприклад, при порівняльній оцінці бетону в конструкціях за міцністю зручно використовувати вираз:

$$К'_{р.в.ц} = \frac{S^0_ц V}{\left(S'_ц + S_{т.п}\right)V'}, \quad (5.23)$$

де $S^0_ц$, $S'_ц$ – витрати на цемент для одержання 1 м^3 бетону відповідно еталонної і порівнюваної міцності; V і V′ – об'єм відповідно еталонної і порівнюваної конструкції; $S_{т.п}$ – додаткові витрати, пов'язані зі зміною міцності бетону в конструкції.

При виготовленні конструкцій з високоміцного бетону, незважаючи на збільшення витрати цементу на 1 м^3 бетону в результаті зменшення перерізу й об'єму виробів, ефективність використання цементу виявляється більш високою. З використанням цементу пов'язані і загальні енерговитрати у виробництві збірного залізобетону.

Для оцінки ефективності рецептурно-технологічних параметрів виробництва БКМ важливе значення набувають критерії енергетичних витрат. З позицій народногосподарської ефективності критерії енергетичних витрат повинні відображати питомі витрати теплової та електричної енергії, не тільки пов'язані безпосередньо з отриманням бетонної (розчинової) суміші, виробів і конструкцій, але і використані на отримання вихідних компонентів і, в першу чергу, цементу. Енерговитрати, пов'язані з отриманням цементу, що йде на 1 м^3 бетону з проектною 28-добовою міцністю 20 – 50 МПа складають (для портландцементу і портландцементу з мінеральними добавками) 60 – 177 кг умовного палива, тоді як сумарна витрата теплової енергії безпосередньо у виробництві збірного залізобетону в середньому не перевищує 70, а на передових заводах – 43 кг умовного палива на 1 м^3.

До 70% енерговитрат у виробництві збірного залізобетону спрямовані на теплову обробку виробів. Ґрунтуючись на структурі енерговитрат,

можна стверджувати, що народногосподарська ефективність використання енергоресурсів у виробництві бетону і виробів на його основі обумовлена в основному оптимальністю технологічних параметрів, що визначають витрати цементу в бетоні (особливо його клінкерної складової) і витрати палива при тепловій обробці виробів.

Як критерій раціонального використання енергетичних витрат ($К_{рвт}$) можна прийняти відносну питому витрату умовного палива (теплової енергії) на виробництво 1 м^3 бетону або виробів на його основі, включаючи витрату палива на виробництво цементу:

$$К_{р.в.т} = \frac{Ц_{еТ} \cdot Т_{ц.еТ.} + Т_{дод}}{Ц \cdot Т_{ц} + Т_{Т.о} + Т'_{дод}}, \qquad (5.24)$$

де $Ц_{ет}$ і Ц – витрати умовно еталонного і порівнюваного цементів в кг/м^3 для отримання бетону із заданими проектними вимогами; $Т_{ц.ет}$ і $Т_{ц}$ – витрата умовного палива для отримання 1 кг еталонного і порівнюваного цементів; $Т_{т.о}$– витрата умовного палива на теплову обробку виробів; $Т_{доп}$ – додаткові витрати палива на технологічні цілі.

Запропонований критерій дозволяє привести до порівнюваного вигляду енерговитрати на отримання бетонів з різними показниками властивостей і оцінити ефективність використання теплової енергії в різних складах бетону як в умовах нормального твердіння, так і при тепловій обробці. За допомогою критерію $К_{р.в.т}$ можна вибрати оптимальні за витратами палива режими теплової обробки. При порівнянні бетонів нормального твердіння і підданих тепловій обробці, чим ближче $К_{р.в.т}$ до 1 (за умови застосування однакових видів і марок цементу в еталонному і порівняльному варіантах), тим енергетично ефективніший процес прискореного твердіння бетонів. За допомогою критерію $К_{р.в.т}$ можна порівняти також енергетичну ефективність різних технологічних рішень – введення мінеральних і хімічних добавок, розігріву бетонної суміші та ін.

За допомогою перехідних коефіцієнтів при визначенні $К_{рвт}$ можна враховувати поряд з тепловою і витрати електроенергії (1кВт.год ≈ 0,34 кг умовного палива). Всі можливі технологічні рішення, що призводять до збільшення $К_{р.в.т}$ без неприпустимого зниження продуктивності лінії

і істотного збільшення витрат, є прогресивними і можуть бути рекомендовані до впровадження.

Розглянемо основні закономірності зміни $К_{рвт}$ при варіюванні основних рецептурно-технологічних параметрів виробництва бетону, бетонних та залізобетонних виробів. Візьмемо за еталонну при розрахунках витрату умовного палива для отримання бетону із заданими вимогами при нормальному твердінні та застосуванні бездобавочного портландцементу М500 з нормальною густотою тіста НГ = 27%. Усереднена питома витрата умовного палива, необхідного для отримання 1 т бездобавочного портландцементу марок 400 і 500 при мокрому способі виробництва клінкеру, становить відповідно 280 і 291 кг. Зміна НГ цього цементу за постійної активності може бути обумовлена коливаннями мінералогічного складу і структури клінкеру, зернового складу цементного порошку.

Для портландцементів з мінеральними добавками істотна зміна НГ пов'язана зазвичай зі зміною вмісту та виду активної мінеральної добавки. У табл.5.3 і 5.4 наведені розрахункові дані впливу нормальної густоти цементу на величину $К_{рвт}$ для бетонів з різною проектною міцністю, виготовлених на портландцементі без добавок та з мінеральними добавками в умовах нормального твердіння і при тепловій обробці. Розрахунки $К_{рвт}$ проводили стосовно складів бетону, підібраних на портландцементі ПАТ «Волинь-цемент» і портландцементі цього заводу, що містить 20% доменного шлаку. Збільшення нормальної густоти цементів з 25 до 27% досягали при застосуванні клінкеру з більш високим вмістом трикальцієвого алюмінату, до 29% додатковим введенням в цемент при помелі 10% опоки. Бетон виготовляли із застосуванням середньозернистого кварцового піску і гранітного щебеню фракції 5 ... 20 мм.

Аналіз отриманих даних показує, що вміст клінкеру і нормальна густота цементу істотно впливають на величину $К_{рвт}$.

З позицій раціонального використання теплової енергії, застосування портландцементу з мінеральними добавками виявляється енергетично більш ефективним у порівнянні з бездобавочним портландцементом навіть при більш високих значеннях НГ. Підвищення витрати палива зі збільшенням НГ цементого тіста стає все більш істотним по мірі підвищення міцності бетону, рухомості бетонної суміші, скорочення тривалості теплової

обробки, підвищення рівня відпускної міцності. При високій нормальній густоті енергетична ефективність портландцементу з мінеральними добавками порівнянно з чистим портландцементом зі зниженою водопотребою помітно падає.

Таблиця 5.3

Значення $К_{р.в.т}$ для бетонів при зміні НГ і марки цементу (твердіння 28 діб)

Вид цементу	НГ %	Марка цементу	Проектна міцність бетону, МПа					
			20	25	30	35	40	50
Бездобавочний портландцемент	25	400	0,98 / 1,06	0,96 / 1,03	0,94 / 1,00	0,92 / 0,98	-	-
	27	400	0,95 / 1,02	0,92 / 1,0	0,90 / 0,96	0,87 / 0,90	-	-
	25	500	1,01 / 1,01	1,02 / 1,02	1,03 / 1,03	1,03 / 1,04	1,04 / 1,05	1,06 / 1,07
	27	500	1	1	1	1	1	1
Портландцемент з мінеральними добавками	25	400	1,17 / 1,27	1,15 / 1,23	1,11 / 1,20	1,10 / 1,16	-	-
	27	400	1,13 / 1,21	1,09 / 1,19	1,07 / 1,14	1,03 / 1,07	-	-
	29	400	1,03 / 1,13	1,01 / 1,11	0,97 / 1,03	0,94 / 0,96	-	-
	25	500	1,15 / 1,15	1,16 / 1,16	1,18 / 1,17	1,19 / 1,17	1,20 / 1,20	1,22 / 1,23
	27	500	1,13	1,13	1,13	1,13	1,13	1,13
	29	500	1,08 / 1,07	1,07 / 1,06	1,05 / 1,05	1,03 / 1,03	1,03 / 1,02	1,01 / 1,00

Примітка. У чисельнику наведена величина $К_{рвт}$ для бетонів з Ж = 10–20 с, у знаменнику з ОК = 10–12 см.

Таблиця 5.4

Значення $K_{рвт}$ для бетонів при зміні НГ і марки цементу в умовах теплової обробки (відпускна міцність 50% проектної, ОК = 4...6 см)

Вид цементу	НГ, %	Марка цементу	Проектна міцність бетону, МПа					
			20	25	30	35	40	50
Портланд-цемент	25	400	0,71 / 0,72	0,71 / 0,72	0,71 / 0,74	0,70 / 0,74	0,68 / -	-
	27	400	0,69 / 0,70	0,69 / 0,71	0,68 / 0,71	0,67 / 0,71	-	-
	25	500	0,72 / 0,74	0,74 / 0,76	0,78 / 0,79	0,81 / 0,83	0,84 / 0,87	0,89 / 0,95
	27	500	0,70 / 0,72	0,72 / 0,74	0,75 / 0,77	0,78 / 0,81	0,80 / 0,84	-
Портланд-цемент з мінераль-ними добавками	25	400	0,81 / 0,83	0,81 / 0,83	0,82 / 0,85	0,82 / 0,86	-	-
	27	400	0,78 / 0,80	0,78 / 0,80	0,78 / 0,81	0,76 / 0,82	-	-
	29	400	0,73 / 0,75	0,73 / 0,75	0,72 / 0,75	0,69 / 0,75	-	-
	25	500	0,79 / 0,81	0,83 / 0,83	0,86 / 0,88	0,90 / 0,92	0,93 / 0,97	1,00 / 1,06
	27	500	0,76 / 0,80	0,79 / 0,81	0,83 / 0,85	0,86 / 0,88	0,89 / 0,92	- / 1,00
	29	500	0,68 / 0,75	0,72 / 0,77	0,78 / 0,80	0,80 / 0,84	0,82 / 0,86	-

Примітка. В чисельнику – тривалість теплової обробки 10 год., в знаменнику – 14 год.

Очевидно, найбільш ефективними є портландцементи з добавками доменних шлаків, золи-винесенням та інших мінеральних добавок, що не викликають підвищення нормальної густоти. Раціональна область застосування цих цементів обмежується бетонами помірних класів за міцністю,

які застосовують при монолітних бетонних роботах і для виробництва збірного залізобетону при нефорсованих режимах теплової обробки.

Таблиця 5.5

Значення $К_{р.в.т}$ для бетонів при зміні НГ і марки цементу (твердіння в умовах теплової обробки, τ = 14 год., ОК = 4 – 6 см)

Вид цементу	НГ, %	Марка цементу	Проектна міцність бетону, МПа					
			20	25	30	35	40	50
Портланд-цемент	25	400	0,68 / 0,56	0,69 / 0,54	0,72 / 0,44	0,74 / -	-	-
	27	400	0,65 / 0,55	0,67 / 0,52	0,69 / 0,49	0,72 / -	-	-
	25	500	0,68 / 0,57	0,71 / 0,59	0,76 / 0,61	0,81 / 0,71	0,87 / 0,65	0,94 / -
	27	500	0,66 / 0,55	0,70 / 0,58	0,74 / 0,6	0,79 / 0,62	0,84 / -	0,89
Портланд-цемент з мінеральними добавками	25	400	0,75 / 0,63	0,79 / 0,62	0,83 / 0,61	0,85 / -	-	-
	27	400	0,73 / 0,6	0,76 / 0,59	0,79 / 0,58	0,81 / -	-	-
	29	400	0,70 / 0,57	0,71 / 0,55	0,73 / -	0,76 / -	-	-
	25	500	0,74 / 0,64	0,79 / 0,66	0,85 / 0,68	0,9 / 0,79	0,97 / -	1,02 / -
	27	500	0,73 / 0,62	0,77 / 0,63	0,81 / 0,66	0,87 / 0,76	0,92 / -	0,98 / -
	29	500	0,69 / 0,57	0,72 / 0,59	0,77 / 0,61	0,82 / 0,71	0,86 / -	0,91 / -

Примітка. В чисельнику приведена величина $К_{рвт}$ для бетонів при 70% відпускної міцності, в знаменнику – 100%.

В умовах теплової обробки при нефорсованих режимах (τ ≥ 14 год.) зі збільшенням класу бетону $К_{р.в.т}$ зростає при використанні цементу

як марки 400, так і 500, хоча в останньому випадку і більш інтенсивно (табл.5.5). Цей висновок може виявитися хибним лише при форсованих режимах або при 100% рівні відпускної міцності, тобто в тих випадках, які характеризуються різким збільшенням витрати цементу по мірі підвищення класу бетону і в той же час порівняно невеликою витратою палива на теплову обробку.

При оцінці відносного зменшення витрати палива зі збільшенням проектної міцності бетону слід мати на увазі, що абсолютна його витрата значно зростає у зв'язку зі збільшенням витрати цементу. Абсолютні енерговитрати на бетон з проектною міцністю 50МПа (В40) майже удвічі більші, ніж на бетон класу В15 (проектна міцність 20 МПа). Відношення витрати умовного палива при тепловій обробці до необхідної витрати палива при нормальному твердінні, тобто величина $К_{р.в.т}$ в порівнюваних варіантах виявляється нижчою при використанні цементу М500 на 20 – 25% (табл.5.4 – 5.5). Останній висновок можна пояснити тим, що витрата теплової енергії безпосередньо на теплову обробку при постійній тривалості процесу істотно не залежить від класу бетону за міцністю, що і відображено в БН 513-79. Таким чином, за енерговитратами, безпосередньо для виготовлення виробів та конструкцій, застосування бетону підвищених марок виявляється більш вигідним.

Розрахунки $К_{р.в.т}$ показують наскільки істотні резерви економії теплової енергії відкривають зниження величини відпускної міцності бетону. Введення, зокрема, прискорювачів твердіння дозволяє при 9...14-годинних режимах забезпечити приріст міцності через 4 години після пропарювання 10 – 15% від проектної, врахування наступного росту міцності протягом 24 годин ще 5 – 10%. Економія палива при зниженні відпускної міцності або введенні добавок можлива як за рахунок зменшення витрати цементу, так і в результаті скорочення тривалості або зниження температури теплової обробки. Широке впровадження в практику виробництва бетону, виробів і конструкцій на його основі ефективних хімічних добавок і, перш за все, суперпластифікаторів відкрило великі можливості зниження енергетичних витрат. Вибір варіанту застосування добавок повинен визначатися умовами підприємства: дефіцитністю цементу і теплової енергії, організацією ви-

робництва і необхідністю скорочення тривалості теплової обробки або взагалі переходу на безпрогрівну технологію виготовлення виробів. Енергетична ефективність добавок проявляється не тільки в результаті їх пластифікуючої і прискорюючої дії процесу твердіння. Застосування добавок дозволяє зменшити енергетичні витрати, знизивши витрату цементу при отриманні, наприклад, бетонів з певною морозостійкістю або водонепроникністю за рахунок повітровтягувальної або кольматуючої дії. У виробничих умовах при оцінці впливу різних технологічних факторів на енергетичні витрати необхідно враховувати експлуатаційні втрати тепла, які іноді складають значну долю у тепловому балансі заводів збірного залізобетону.

5.5. Технологічні особливості дисперсного армування композиційних матеріалів волокнами

Для покращення властивостей будівельних композиційних матеріалів широко застосовують їх дисперсне армування різними волокнами – скляними, базальтовими, хризотиловими, поліефірними, поліпропіленовою або сталевою фіброю та ін. За їх допомогою підвищують міцність матеріалів та виробів на згин та розтяг, збільшують тріщиностійкість та зносостійкість, знижують усадку, сприяючи підвищенню непроникності. Дисперсне армування мають такі композиційні матеріали, як фібробетони, зокрема торкрети, штукатурки, шпаклівки, наливні підлоги із сухих будівельних сумішей, азбестоцемент та аналогічні йому матеріали для покрівельних і огороджувальних виробів, труб тощо. Різними авторами добре досліджені і застосовані при розробці складів композиційних матеріалів емпіричні залежності їх властивостей від виду та вмісту волокон, їх довжини та діаметра, фізико-механічних властивостей, а також математичні моделі цих залежностей. Проте взаємодія цементного каменю з поверхнею волокон системно на основі уявлень колоїдної хімії та фізико-хімічної механіки дисперсних систем, у т.ч. з урахуванням їх електроповерхневих властивостей, крім окремих даних про електрокінетичні потенціали (Т.М.Беркович та ін. [1]), не досліджувались. Отже, можливості удосконалення і створення но-

вих композиційних матеріалів на основі мінеральних в'яжучих речовин і волокон не були вичерпаними.

Авторами згідно з розробленими новими положеннями колоїдної хімії та фізико-хімічної механіки дисперсних систем (розд.2) докладно досліджено електроповерхневі властивості найбільш розповсюджених волокон, встановлено вид і поверхневу концентрацію активних центрів – потенціалвизначальних іонів, знаки і величини електроповерхневих зарядів, величини абсолютних і рівноважних електроповерхневих потенціалів (табл.2.3), оцінено здатність до утворення електрогетерогенних контактів ЕГК з продуктами гідратації портландцементу і розроблено схеми таких контактів (рис. 5.3).

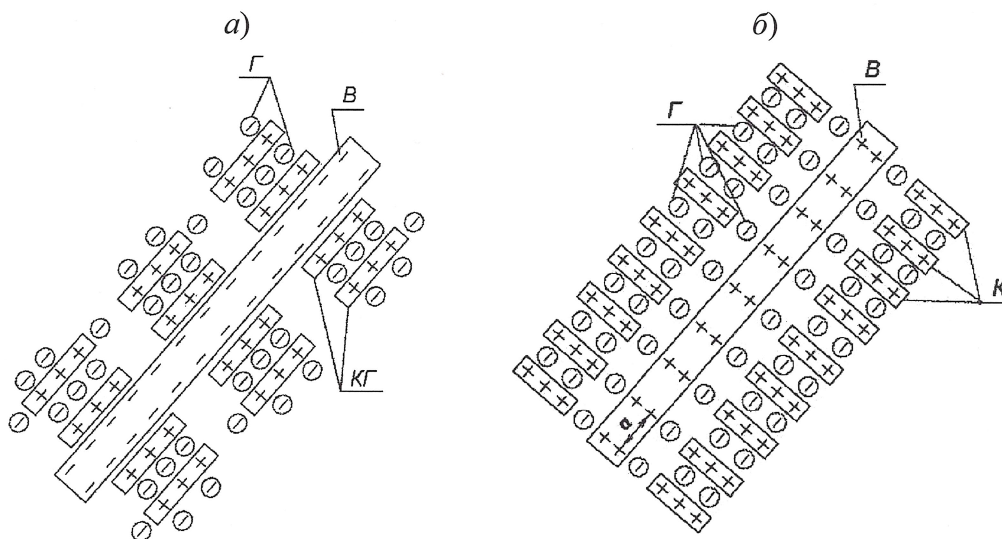


Рис. 5.3. *Схеми зони контакту продуктів гідратації цементу з волокном: а – з негативним поверхневим зарядом – скловолокна (рис. 5.5.2); б – з позитивним поверхневим зарядом – невивітреного хризотилу*

На рис. 5.4 наведені електронно-мікроскопічні знімки композицій із портландцементу і скловолокна, які підтверджують таку схему контактів. На знімках рис. 5.4 *а*, *б* видно, що скловолокно діаметром близько 10 мкм з негативним поверхневим зарядом обросло гексагональними пластин-

частими кристалами розміром до 5 мкм, характерними для портландиту з позитивним поверхневим зарядом. Між кристалами є дрібні частинки і агрегати гідросилікатного гелю, що мають негативний поверхневий заряд.

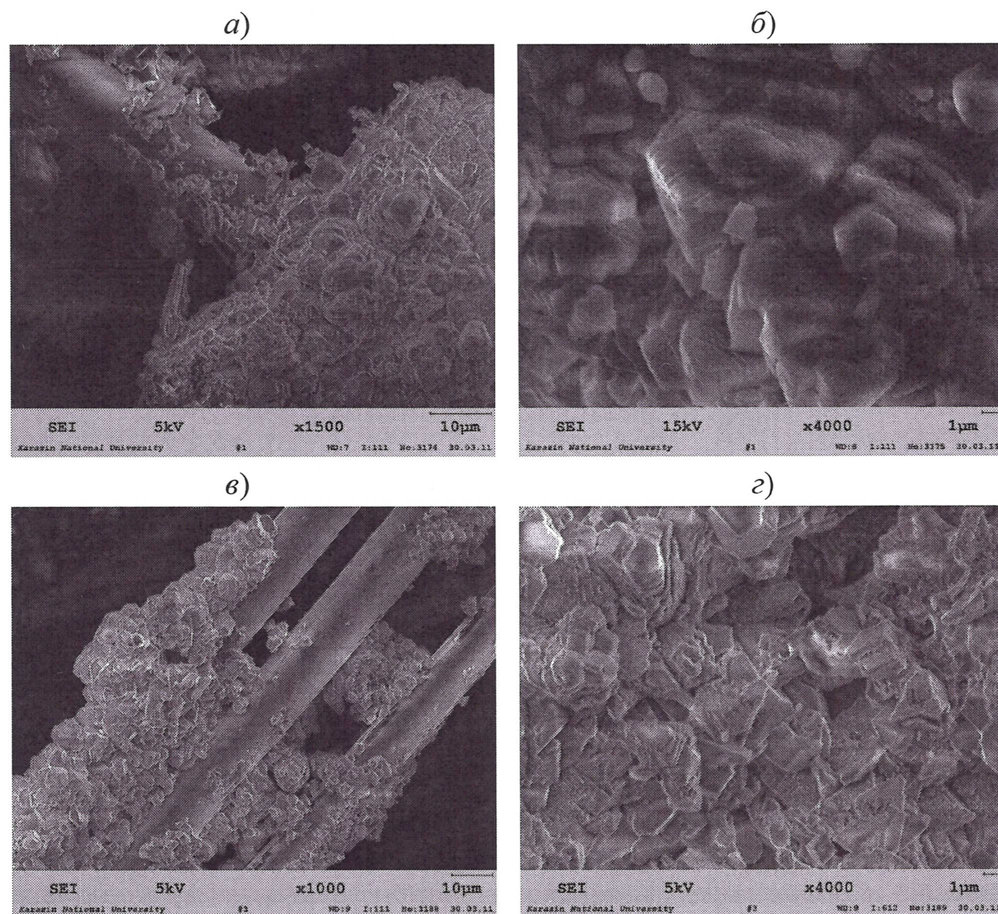


Рис. 5.4. *Електронно-мікроскопічні знімки відколів композиції із портландцементу і скловолокна: а, б – без добавок; в, г – з добавкою дисперсного кальциту, нітрату і хлориду кальцію*

Морфологія продуктів гідратації цементного каменю з добавками (рис. 5.4, *в*, *г*) відрізняється – кристалогідрати мають менший розмір (до 2–3 мкм) і форму гексагональну, характерну для портландиту і гідро-

моносульфоалюмінату кальцію, і кубічну, характерну для гідроалюмінатів кальцію (всі мають позитивний поверхневий заряд). На рис. 5.5 наведені залежності міцності на стиск і згин композиційного матеріалу від вмісту добавок дисперсного кальциту і скловолокна від маси цементу. Як видно, збільшення вмісту як волокон, так і добавки дисперсного кальциту, обумовлює підвищення міцності.

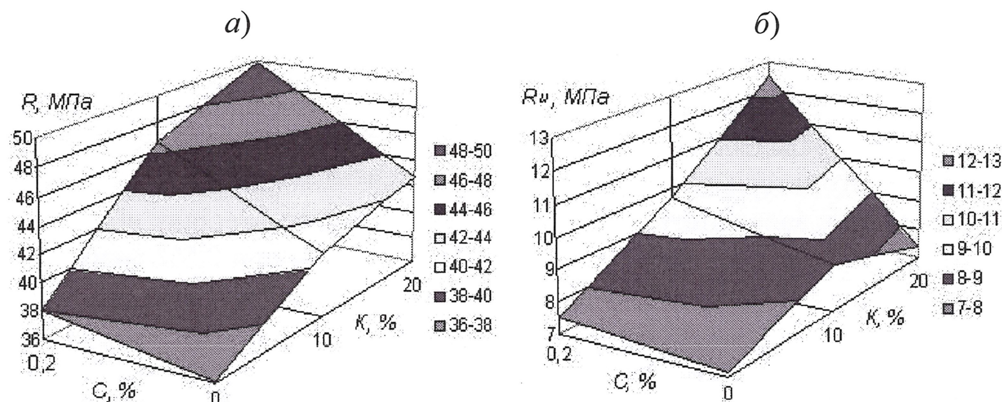


Рис. 5.5. *Залежність міцності на стиск R (а) і згин $R_и$ (б) композиційного матеріалу від вмісту добавок дисперсного кальциту К і скловолокна С, % від маси цементу*

Отже, встановлено, що у середовищі цементного каменю скловолокно має негативний поверхневий заряд і є підкладкою для кристалізації продуктів гідратації з позитивним поверхневим зарядом – портландиту, гідроалюмінатів, гідросульфоалюмінатів кальцію, а при введенні добавок кальциту і хлоридів – гідрокарбоалюмінатів, гідрохлоралюмінатів кальцію, утворюючи з ними електрогетерогенних контактів (ЕГК). Це забезпечує, крім армування безпосередньо скловолокном, своєрідне додаткове ізотропне мікроармування цементного каменю щільною просторовою структурою, насиченою ЕГК між кристалогідратами і гідросилікатним гелем (рис. 5.3) навіть при розчиненні скловолокна в лужному середовищі цементного каменю. Встановлено також, що спільне введення кальциту і скловолокна забезпечує збільшення міцності композиції при стиску на 38%, при згині – на 76%, марки за водонепроникністю – від W4 до W10.

Досліджено також особливості утворення контактів між поліефірним волокном (поліетилентерефталатом) і цементним каменем. Таке волокно

є гідрофобним і не утворює електрогетерогенних контактів з продуктами гідратації портландцементу. Проте технічне волокно, що застосовується для виготовлення композиційних матеріалів, містить на поверхні плівку силіконового змащувача, який має велику кількість полярних відносно кремній-кисневого ланцюга метильних груп CH_3. Ці групи є активними поверхневими центрами і обумовлюють утворення ЕГК (з іон-дипольними зв'язками) між волокнами і продуктами гідратації та здатність поверхні волокон бути підкладкою при утворенні продуктів гідратації. Це підтверджується електронними мікрофотознімками, наведеними на рис. 5.6. На рис. 5.7. наведені залежності міцності на згин і водопоглинання композиційного матеріалу від вмісту поліефірного волокна від маси цементу. Як видно, залежність міцності композиційного матеріалу від вмісту волокон має екстремальний характер з максимумом при 2,5% волокон, а водопоглинання залишається незначним при їх вмісті до 4,5%.

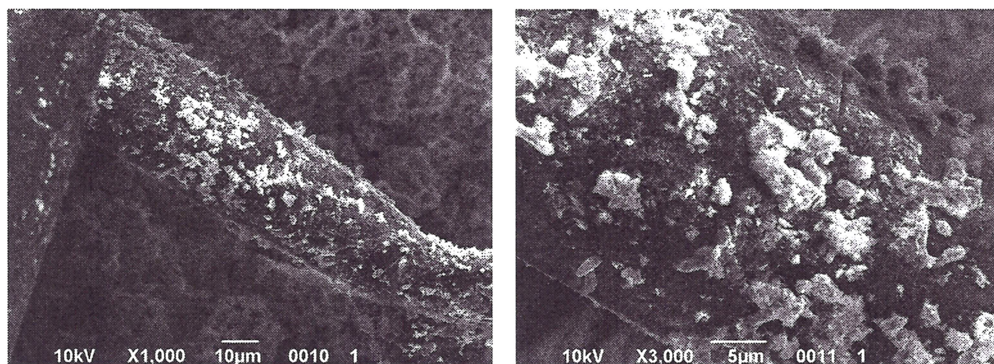


Рис. 5.6. *Електронно-мікроскопічні знімки відколів композиції із портландцементу і поліефірного волокна*

Проведено дослідження щодо використання хризотилу у зіставленні з іншими природними і штучними волокнами. На основі аналізу кристалохімічної будови хризотилу і даних про електрокінетичні потенціали його різновидів встановлено, що у невивітреного хризотилу (найкращого для виробництва хризотил-цементу) позитивний потенціал визначається «бруситовим» шаром, а у вивітреного – переважно кремній-кисневим (табл.2.3). Зібрано базу даних про властивості хризотилу, наявного на сві-

товому ринку (російських, казахських, китайських, канадських, бразильських, південноафриканських родовищ), а також штучних мінеральних і органічних волокон – його замінників. Підтверджено, що альтернативи хризотилу в сегменті виробництва бюджетних покрівельних та огороджувальних виробів не існує у зв'язку з високою вартістю всіх штучних волокон, а розгорнута у світі антиазбестова кампанія є переважно складовою конкурентної боротьби. Екологічно небезпечним є тільки заборонений амфіболовий азбест, волокна якого дійсно дуже повільно виводяться із людського організму, завдаючи йому шкоди. Результати подальших досліджень з розробки композиційних матеріалів на основі портландцементу і волокнистих матеріалів та їх впровадження викладені у п.6.3.

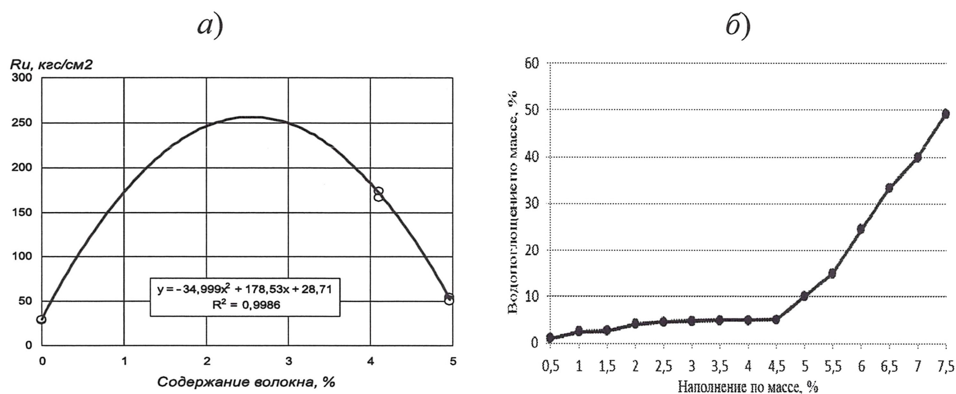


Рис. 5.7. *Залежність міцності на згин $R_и$ (б) композиційного матеріалу від вмісту поліефірного скловолокна*

Таким чином, вперше запропоновано розраховувати електроповерхневий потенціал неорганічних речовин зі складною кристалічною структурою, наприклад шаруватих силікатів, виходячи не з повної стехіометричної формули сполуки, а зі стехіометрії її поверхневого шару.

У результаті аналізу хімічного складу і структури, а також відповідних розрахунків, встановлені електроповерхневі властивості хризотилу, скловолокна, базальтового волокна: рівноважні електроповерхневі потенціали при pH=12,5 (табл.2.3); потенціалвизначальні іони ПВІ невивітрилого хризотилу – Mg^{2+}, скловолокна і базальтового волокна – OH^{-}; поверхнева

концентрація ПВІ – $0{,}95\times10^{16}$, $1{,}16\times10^{16}$, $1{,}43\times10^{16}$ 1/м^2; відстань між ПВІ на поверхні – 10,2; 9,2; 8,4 нм відповідно.

Встановлено характер контактів між продуктами гідратації портландцементу і волокнами невивітрилого хризотилу, скловолокна, базальтового волокна: з позитивно зарядженою поверхнею волокон невивітрилого хризотилу цементний камінь контактує через частинки гідросилікатного гелю, що має негативний поверхневий заряд, при цьому відстань між активними центрами на поверхні волокна 10,2 нм порівняна з розмірами глобул гідросилікатного гелю 10 нм, що забезпечує щільний контакт приймаючого будь-яку форму гідросілікатного гелю цементного каменю з волокном (рис. 5.5.5. *б*); з негативно зарядженою поверхнею скляних і базальтових волокон цементний камінь контактує через кристалогідрати гідроксиду кальцію – портландиту, що має позитивний поверхневий заряд, при цьому відстань між активними центрами на поверхні волокна 8,4–9,2 нм значно менша розмірів кристалогідратів (сотень нм), що обумовлює утворення менш щільних локальних контактів між великими кристалами з волокнами хризотилу.

Література до розділу 5

1. *Беркович Т.М.* Основы технологии асбестоцемента / Беркович Т.М. – М.: Стройиздат, 1979. – 233 с.
2. *Плугин А.А.* Изотропное микроармирование цементного камня продуктами гидратации для повышения физико-механических характеристик гидроизоляционных покрытий / А.А. Плугин, Т.А. Костюк, М.Г. Салия // Вісник НТУ «ХПІ». – Харків, 2011. – №50. – 97–103 с.
3. *Плугин А.А.* Обоснование выбора солей-электролитов для содержащих кальцит и стекловолокно комплексных добавок в гидроизоляционные сухие смеси / А.А. Плугин, Н.Н. Партала, Т.А. Кос-

тюк, М.Г.Салия, Д.А.Бондаренко // Будівельні матеріали, вироби та санітарна техніка. – 2012. – №44. –105–108 с.

4. *Плугин А.А.* Гидроизоляционные составы на основе портландцемента, армированные полимерными волокнами: оценка возможности применения полиэфирной микрофибры / А.А.Плугин, В.А.Арутюнов, Т.А.Костюк // Зб. наук. праць УкрДАЗТ. – Харків: УкрДАЗТ, 2013. – Вип.138. –70–77 с.
5. *Кагановский А.С.* Высокоэффективные композиционные материалы на основе минеральных и синтетических волокон: Проблемы производства хризотил-цемента / А.С. Кагановский, О.В. Градобоев, Ал.А. Плугин // Зб. наук. праць УкрДАЗТ. – Харків: УкрДАЗТ, 2013. – Вип.138. –50–55 с.
6. *Плугин Ал.А.* Высокоэффективные композиционные материалы на основе минеральных и синтетических волокон: Физико-химические свойства волокон / Ал.А. Плугин, А.С. Кагановский, О.В. Градобоев, А.А.Плугин // Науковий вісник будівництва. – Харків: ХДТУБА; ХОТВ АБУ, 2014. – №2(76). – 94–102 с.

6. КОНКУРЕНТОСПРОМОЖНІ КОМПОЗИЦІЙНІ БУДІВЕЛЬНІ МАТЕРІАЛИ ТА ЇХ ВПРОВАДЖЕННЯ ПРИ БУДІВНИЦТВІ ТА ЕКСПЛУАТАЦІЇ ОБ'ЄКТІВ ЦИВІЛЬНОГО І ПРОМИСЛОВОГО ПРИЗНАЧЕННЯ

6.1. Цементи, модифіковані активними мінеральними добавками, та композиційні матеріали на їх основі з покращеними експлуатаційними властивостями

Самоущільнювальні цементно-зольні бетонні суміші. До самоущільнювальних бетонних сумішей відносять суміші (марки П5), для яких розплив конуса перевищує 55 см. Досягнення такого значення розпливу конуса (при збереженні необхідних міцнісних характеристик отриманих бетонів) можливе при оптимальному поєднанні технологічних факторів, що забезпечують прояволення не тільки адитивних, але й синергетичних ефектів.

Широке застосування литих бетонних сумішей при виготовленні бетонних та залізобетонних виробів і конструкцій стало можливим в останні десятиліття завдяки інтенсивному розвитку виробництва та масовому застосуванню ефективних хімічних добавок – суперпластифікаторів. Однак подальше використання литтєвої технології стримується рядом факторів: литі бетони вимагають підвищеної витрати цементу (порівняно із середньопластичними), схильні до водовідділення і розшарування. Усунення даних недоліків можливе при використанні поряд з пластифікаторами також тонкодисперсних мінеральних добавок, наприклад, золи-винесення теплових електростанцій.

При проведенні досліджень застосовували портландцемент Кам'янець-Подільського цементного заводу М400, золу-винесення Ладижинської ТЕС, кварцовий пісок середньої крупності з родовищ Славутського району

Хмельницької області, гранітний щебінь крупністю 5–20 мм Гніванського кар'єру Рівненської області. У цементно-зольне тісто і бетонні суміші вводили добавку суперпластифікатора «Поліпласт СП-1» (С-3).

Аналіз отриманих експериментально-статистичних математичних моделей дозволяє стверджувати, що збільшення питомої поверхні золи-винесення при її оптимальних витратах, сприяє підвищенню легкоукладальності бетонної суміші. Зі зменшенням В/Ц позитивний ефект від підвищення дисперсності золи зменшується.

Для самоущільнювальних бетонних сумішей найважливішими властивостями, що характеризують їх якість, є водовідділення і розшаровуваність. Ефективність добавки золи-винесення зростає зі збільшенням її кількості та зі зменшенням В/Ц. При цьому останнє є вирішальним чинником, що визначає водовідділення. Так, при витраті золи 90 кг і В/Ц = 0,5, величина водовідділення становить 0,25 г/л, а зі збільшенням В/Ц до 0,7 водовідділення зростає до 1,45 г/л. При В/Ц = 0,7 збільшення витрати золи від 50 до 150 кг/м^3 призводить до зменшення водовідділення від 1,85 г/л до 1,05 г/л. Подальше збільшення витрати золи до 250 кг/м^3 дозволяє зменшити величину водовідділення до 0,45 г/л.

Позитивний вплив на величину водовідділення литих золомістких бетонів має поряд зі збільшенням витрати золи і підвищення її дисперсності. Наприклад, при витраті золи 250 кг з питомою поверхнею 2900 см^2/г величина водовідділення становить 0,45 г/л, а при збільшенні питомої поверхні до 3900 см^2/г вона знижується до 0,15 г/л.

Особливістю всіх литих, зокрема й самоущільнювальних, сумішей є можливість внутрішнього і зовнішнього розшарування. На підставі аналізу отриманих даних можна зробити висновок, що добавка золи-винесення має позитивний вплив на зниження величини розшаровуваності литої бетонної суміші. При цьому слід зазначити екстремальний характер цього впливу, який можна пояснити тим, що оптимальній витраті золи відповідає деяка оптимальна гранулометрія суміші. Змінюючи в певних інтервалах В/Ц (0.5…0.7), витрату води В (180…200 л/м^3), частку піску в об'ємі заповнювачів $r_п$ (0.34…0.48), витрату золи $D_з$(50…250 кг/м^3) і її питому поверхню $S_з$ (2900…4900 см^2/г) були побудовані експериментально-статистичні моделі міцності бетону і виконано їх графічний аналіз (рис. 6.1).

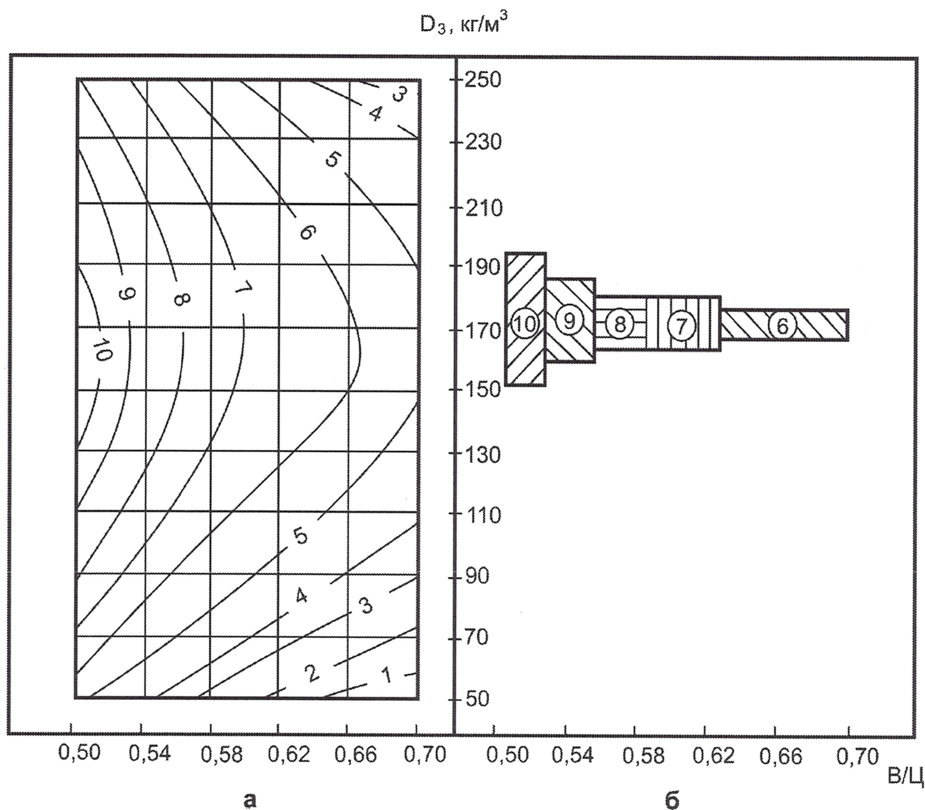


Рис. 6.1. *Діаграма ізорівнів міцності самоущільнювальних золомістких бетонів: а – при В = 190 кг/м³, rп = 0,41; б – оптимальних значеннях витрати золи*

Для досягнення однакової рухомості бетонної суміші при зміні витрати золи потрібно коригувати витрату СП. При постійних значеннях В/Ц і кількості золи, вплив ступеня її дисперсності на міцність литого бетону носить екстремальний характер (рис. 6.2). На відміну від оптимального значення витрати золи, величина ступеня її дисперсності впливає на витрату води і частку використаного піску в суміші заповнювачів. Витрата цементу в литих золомістких бетонах, що здатні до самоущільнення при оптимальних значеннях витрати золи і її дисперсності, суттєво знижується. Наприклад, для досягнення литим бетоном (з добав-

кою СП без золи) міцності на 28 добу $R_{ст}$ = 31 МПа при В = 180кг/м^3; В/Ц = 0,5 і r_n = 0,43, витрата цементу складає 360 кг/м^3.

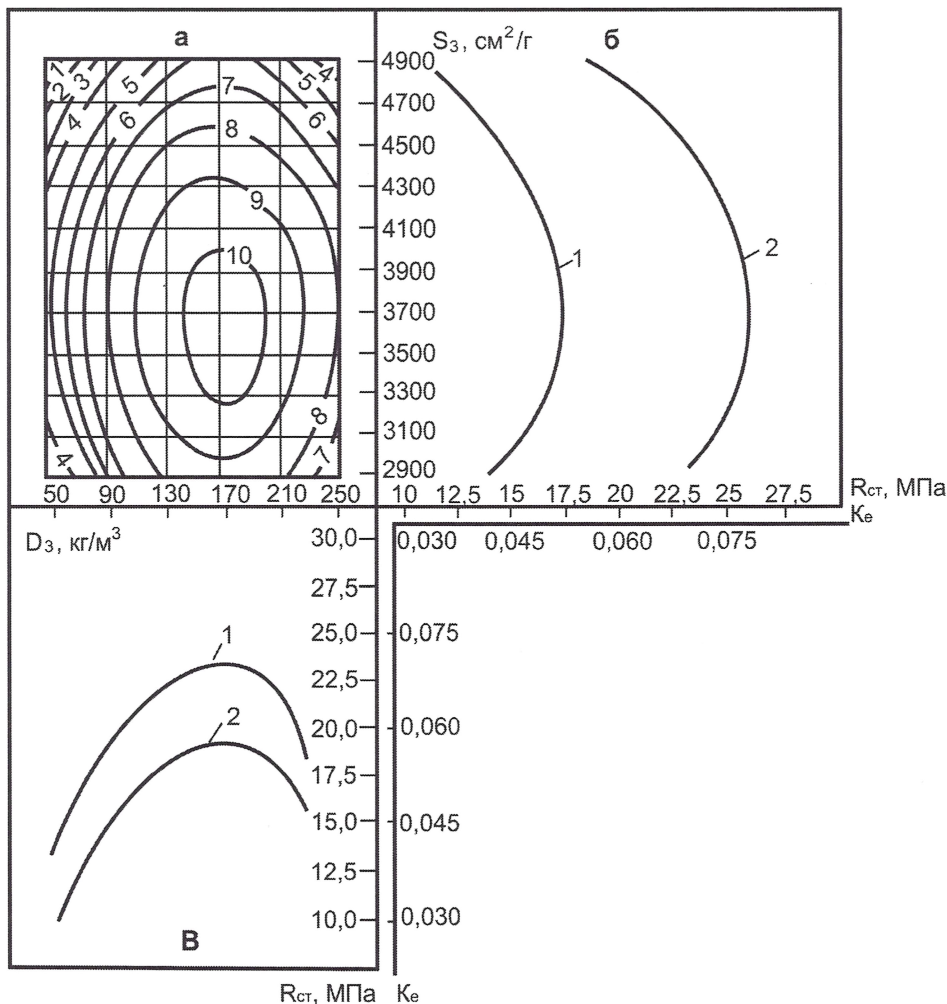


Рис. 6.2. *Поєднана діаграма міцності ($R_{ст}$) і коефіцієнта ефективності (K_e) використання цементу для самоущільнювальних золомістких бетонів: а – при В/Ц = 0,6, В = 190 кг/м^3, r_n = 0,41; б – при: 1 – $D_з$ = 50 кг/м^3, 2 – $D_з$ = 150 кг/м^3; в – 1 – $S_з$ = 290 м^2/кг, 2 – $S_з$ = 490 м^2/кг*

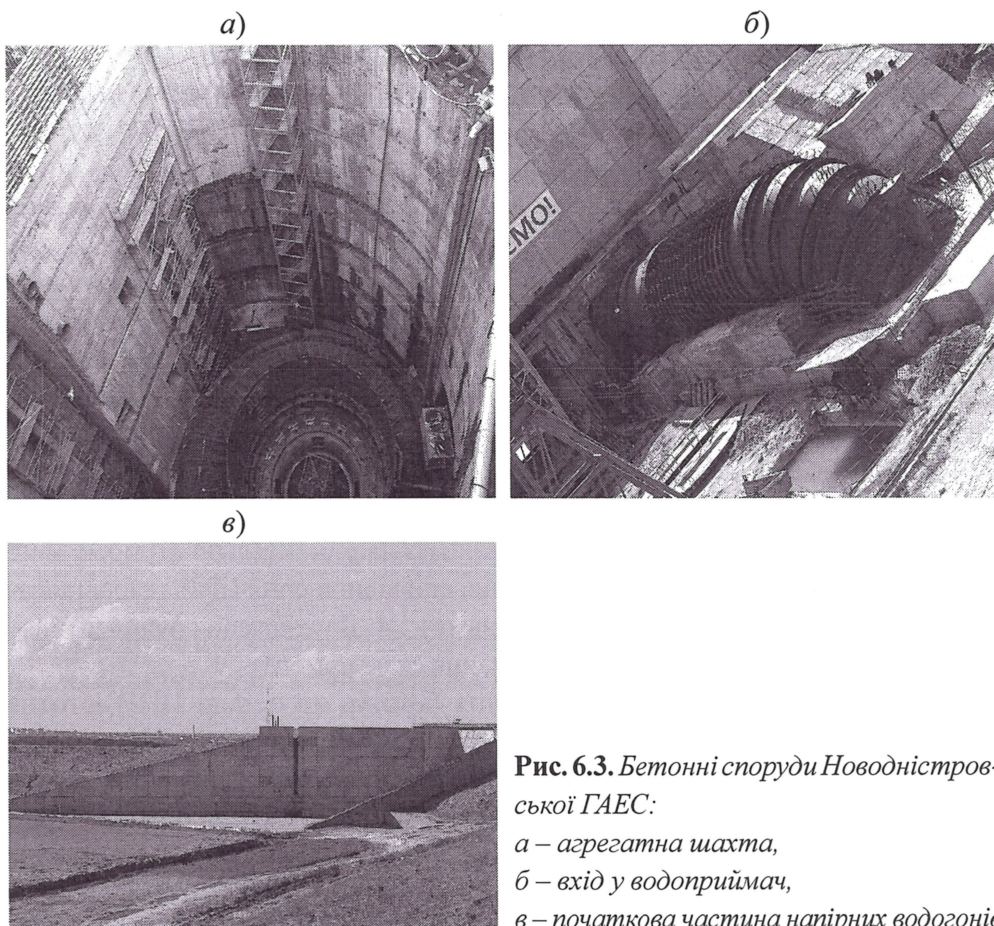


Рис. 6.3. *Бетонні споруди Новодністровської ГАЕС:*
а – агрегатна шахта,
б – вхід у водоприймач,
в – початкова частина напірних водогонів

Аналогічна міцність досягається бетоном при витраті цементу 300 кг/м^3 і золи 150 кг/м^3 з питомою поверхнею 2900 см^2/г. Отже, економія цементу складає 60 кг на 1 м^3 литого бетону.

Отримані експериментальні та розрахункові дані свідчать про можливість за рахунок введення оптимальної кількості золи-винесення до складу литих бетонів скоротити витрату цементу на 17...20% при одночасному забезпеченні заданої міцності. Подрібнення золи-виносу до оптимальної питомої поверхні дозволяє досягти додаткової економії цементу в кількості 5...8%.

Розроблені склади литих бетонів були впроваджені при зведенні бетонних споруд Новодністровської ГАЕС (рис. 6.3).

Високоміцні бетони на основі композиційних цементів низької водопотреби (ЦНВ). Як показали спеціальні дослідження, раціональні склади золомістких цементів низької водопотреби містять 40…70% клінкеру, при цьому співвідношення зола: доменний шлак становить 3:1, вміст поліфункціонального модіфікатора (ПФМ), що містить інтенсифікатор помелу (пропіленгликолі) – 0,04% та суперпластифікатор полікарбоксилатного типу (Sica VC-225) – 0,4…0,7%. Питома поверхня цементу – 5000 – 5500 см^2/г, активність 60…65 МПа. Після встановлення раціональних складів цементів низької водопотреби (ЦНВ), досліджували можливість отримання високоміцних бетонів на їх основі. В якості заповнювачів використовували гранітний щебінь Вирівського кар'єру фракцій 5–10 та 10–20 мм, а також кварцовий пісок з модулем крупності 1,9 і вмістом відмулюваних домішок до 2%. Співвідношення пісок : щебінь встановлювали експериментально з умови мінімальної пустотності суміші заповнювачів, співвідношення ЦНВ : заповнювач приймалось постійним і становило близько 1 : 4. Дослідження були виконані із застосуванням математичного планування експерименту.

Встановлено, що кінетика твердіння бетонів на основі ЦНВ істотно відрізняється від характеру нарощування міцності бетону з ізопластичних сумішей, у які суперпластифікатор вводився за традиційною технологією при замішуванні. Вона характеризується інтенсивним набором міцності вже через кілька годин. Навіть за нормальних умов твердіння забезпечується відпускна міцність близько 20–25 МПа у віці 1 доби.

Графічні залежності міцності бетонів від складу ЦНВ наведені на рис. 6.4.

При тепловологій обробці (ТВО), як і очікувалось, найбільш впливовим є фактор В/Ц. Збільшення тривалості ізотермічної витримки на 2 год. дозволяє компенсувати зниження максимальної температури на 15° С за інших рівних умов.

У випадку збільшення ізотермічної витримки з 4 до 8 годин спостерігається зростання міцності в межах 10...15%, так як і при збільшенні температури ТВО на 25...30° С. Слід врахувати, що підвищення температури ТВО більш суттєво підвищує енергозатрати, ніж збільшення

тривалості, до того ж «м'які» режими необхідні з точки зору підвищення довговічності виробів. Підвищення кількості суперпластифікатора у в'яжучій речовині з 0,4% до 0,7…1,0% може супроводжуватись незначним зниженням міцності пропареного бетону (рис. 6.5), але при цьому отримуються суміші литої консистенції з розпливом конуса до 60 см.

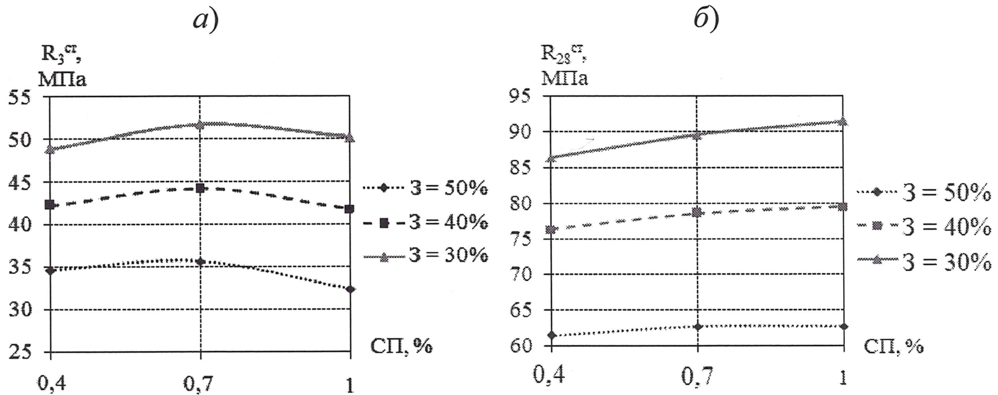


Рис. 6.4. *Вплив вмісту золи і добавки суперпластифікатора на міцність бетону на стиск на основі ЦНВ: а) – після твердіння 3 доби; б) – 28 діб*

У віці 28 діб міцність бетону, що твердів за різними режимами ТВО, практично вирівнюється. Міцність зразків нормального твердіння в усіх випадках нижча, ніж пропарених (до 25%) навіть при низькотемпературних режимах ТВО. Це можна пояснити більш суттєвою інтенсифікацією процесів твердіння під час ТВО бетонів на основі золомістких ЦНВ, ніж бетонів на звичайних портландцементах. Характерно, що низькотемпературні режими ТВО є не тільки менш енергоємними, але й більш ефективними для бетонів на золомістких ЦНВ.

Одним із критеріїв ефективності використання цементу в бетоні може бути відношення витрати цементного клінкеру в 1 м^3 бетону до його міцності (кг/МПа). Для бетонів міцністю 35–40 МПа цей критерій лежить в межах 12–14, для бетонів міцністю 60…80 МПа з використанням сучасних суперпластифікаторів і мікрокремнезему – в межах 7…10. Для досліджених складів зазначений коефіцієнт лежить в межах 2,5…4, що свідчить про високу ефективність використання в бетоні пропоно-

ваних цементів низької водопотреби з пиловидними техногенними продуктами.

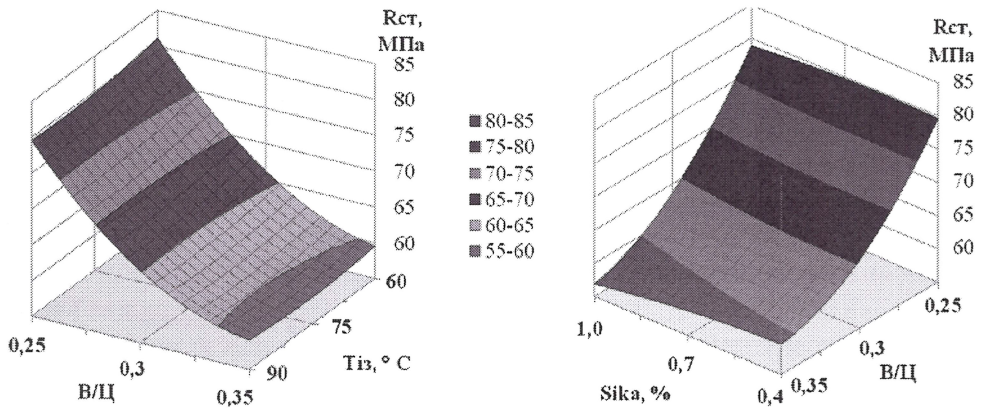


Рис. 6.5. *Вплив технологічних факторів на міцність пропареного бетону у віці 28 діб на основі золомістких ЦНВ ($T_{із}$ – температура ізотермічної витримки при пропарюванні)*

До пиловидних техногенних продуктів, які доцільно використовувати при виготовленні в'яжучих, бетонів і розчинів належить *вапняно-карбонатний пил* поряд із золою-винесення обертових печей, що утворюється під час випалу вапна (ВКП) і включає дві основні фази: $CaCO_3$ і CaO. ВКП бере активну участь у структуроутворенні бетонів, виконуючи роль активного карбонатного наповнювача.

Аналіз отриманих експериментальних результатів в цілому показує, що збільшення долі ВКП у складі бетонної суміші до певної межі при близьких значеннях цементно-водного відношення призводить до помітного збільшення міцності бетону.

Збільшення вмісту ВКП понад 100 кг/м^3 недоцільне. Так, при витраті ВКП=112 кг і вапняно-карбонатно-зольному відношенні ВКП/З=0,46 міцність бетону на 23% нижча, ніж при вмісті ВКП 52 кг/м^3 і такому ж значенні ВКП/З. Окрім того, при високому вмісті ВКП різко збільшується водопотреба бетонних сумішей. Втім спільне введення ВКП та С-3 не тільки компенсує таке збільшення водопотреби, але й позитивно позна-

чається на міцності бетону навіть при незмінному водовмісті, що можна пояснити створенням кращих умов для ущільнення і взаємодії між частинками у твердіючому бетоні.

Введення вапняно-карбонатного компонента дозволяє підвищити міцність бетонів на 27–54%. При цьому за витрати цементу до 200 кг/м^3, золи 100...150 кг/м^3, ВКП 50...100 кг/м^3 є можливість отримати бетони з марочною міцністю 20...30 МПа (класи В15...В22,5).

Виготовлення ЦНВ включає лише одну додаткову операцію – тонкий помел, максимальна енергоємність якого не перевищує 50 кВт год/т цементу і зменшується при використанні сучасних типів млинів – вібраційних, валкових, струменевих. Для отримання 1 кВт год електроенергії на електростанціях України витрачається від 0,3… 0,37 кг умовного палива, енергозатрати на отримання клінкеру становлять 120…140 кг ум.п /т для заводів сухого способу та до 240 кг для заводів мокрого способу. При економії 50% клінкеру зменшення енерговитрат на його отримання складе 60…120 кг ум.п./т, а збільшення витрат на помел – 15…19 кг ум.п. Таким чином, зменшення енерговитрат може скласти до 100 кг ум.п./т цементу.

Партія високоміцного бетону на основі золомісткого цементу низької водопотреби була виготовлена на виробничій базі НУВГП і використана для формування бортових каменів, які застосовувались при облаштуванні студентського містечка. Композиційний цемент отримали шляхом сумісного помелу портландцементу ПЦ-І М500 (50%), золи-винесення Бурштинської ТЕС (40%), доменного гранульованого шлаку (10%) із введенням добавки інтенсифікатора – пропіленгліколю – (0.03%). В цемент вводили добавку суперпластифікатора полікарбоксилатного типу Sica VC 225. Питома поверхня цементу – 420 м^2/кг. Як заповнювачі використано кварцовий пісок середньої крупності і гранітний щебінь фракції 5…20 мм.

При витраті цементу 425 кг/м^3, добавки суперпластифікатора – 0,5%, В/Ц = 0,35 з бетонної суміші при ОК = 24…26 см отримано бетон з міцністю на 28 добу 61,5 МПа, морозостійкістю не менше F300, водопоглинанням 1,6%.

Високоміцні литі бетони з застосуванням добавки метакаоліну. Як показано багаторічними дослідженнями, конкурентоспроможною мінеральною добавкою для створення високоефективних поліфункціональ-

них модифікаторів бетонів та розчинів (ПФМ), яка замінює мікрокремнезем, може бути високоактивний метакаолін (МТК).

При проведенні досліджень були використані такі вихідні матеріали:

- середньоалюмінатний портландцемент ПЦ І – 500 Д0 (ВАТ «Волинь-цемент»);
- пісок кварцовий Мк = 1,6 і 2,4;
- щебінь гранітний (суміш фракцій 5 – 10 мм (40%) і 10 – 20 мм (60%));
- суперпластифікатор (СП) С-3;
- метакаолін, виготовлений ТОВ «Георесурс», м. Київ.

Фізико-хімічні властивості метакаоліну: питома поверхня – 1670 м^2/кг; істинна густина – 2,50 г/см^3; насипна густина – 410 кг/м^3; нормальна густота – 46%. Тонкодисперсні мінеральні добавки, в т.ч метакаолін, при покращенні ряду властивостей сумішей збільшують їх водопотребу. Разом з тим використання поліфункціонального модифікатора (ПФМ) на основі суперпластифікатора та метакаоліну, за умови раціонального підбору їх складу та дозування, дозволяє суттєво зменшити витрати води і підвищити стабільність легкоукладальності бетонної суміші в часі.

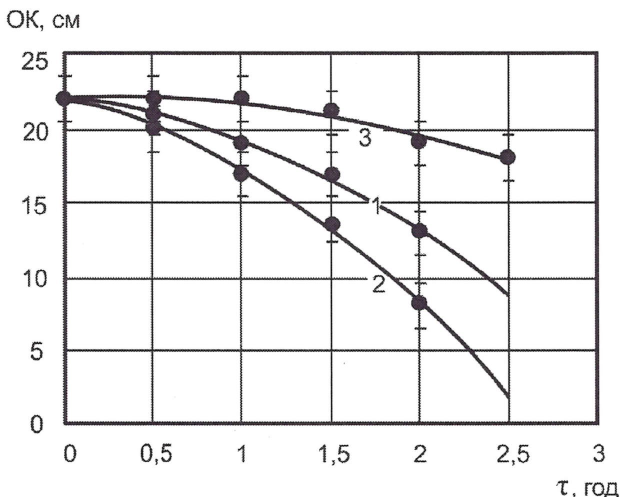


Рис. 6.6. *Кінетика зміни рухомості бетонних сумішей за осадкою конуса: 1 – без добавок, 2 – СП – 0,25%, 3 – СП – 0,75%, МТК – 10%*

На рис. 6.6 представлено кінетику збереження показника рухомості бетонних сумішей з добавками СП і ПФМ, що містять метакаолін.

Найбільші втрати рухомості в часі має суміш з добавкою суперпластифікатора, найменші – з комплексною добавкою суперпластифікатора та метакаоліну.

На рис. 6.7 представлена порівняльна діаграма водовідділення литих бетонних сумішей.

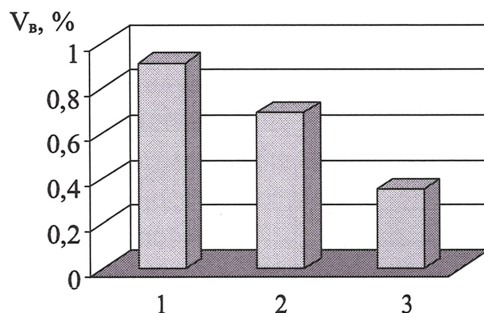


Рис. 6.7. *Результати визначення водовідділення литих бетонних сумішей: 1 – без добавок, 2 – П=0,25%, 3 – СП=0,75%, МТК=10%*

Як видно із цих даних, введення ПФМ на основі метакаоліну і суперпластифікатора дозволяє знизити водовідділення бетонних сумішей порівняно із сумішами без добавок та з добавкою СП майже втричі.

Задля оцінки впливу метакаоліну на міцність бетонів на основі литих сумішей та кінетику їх твердіння були реалізовані експерименти за чотирифакторним трирівневим планом B_4.

На рис. 6.8 представлені поля міцності бетону на стиск у віці 3 та 28 діб твердіння залежно від значень факторів варіювання. Як видно з рисунка в ранні строки твердіння міцність бетону незначно залежить від зміни витрати метакаоліну за решти сталих умов. В більш пізні строки твердіння (28 діб) залежність R_{28} від витрати метакаоліну має екстремум, який відповідає максимальній міцності бетону. Введення метакаоліну до складу бетону в результаті збільшення однорідності бетону та покращення зчеплення між його складовими поряд з міцністю на стиск збільшує міцність бетону на осьовий розтяг.

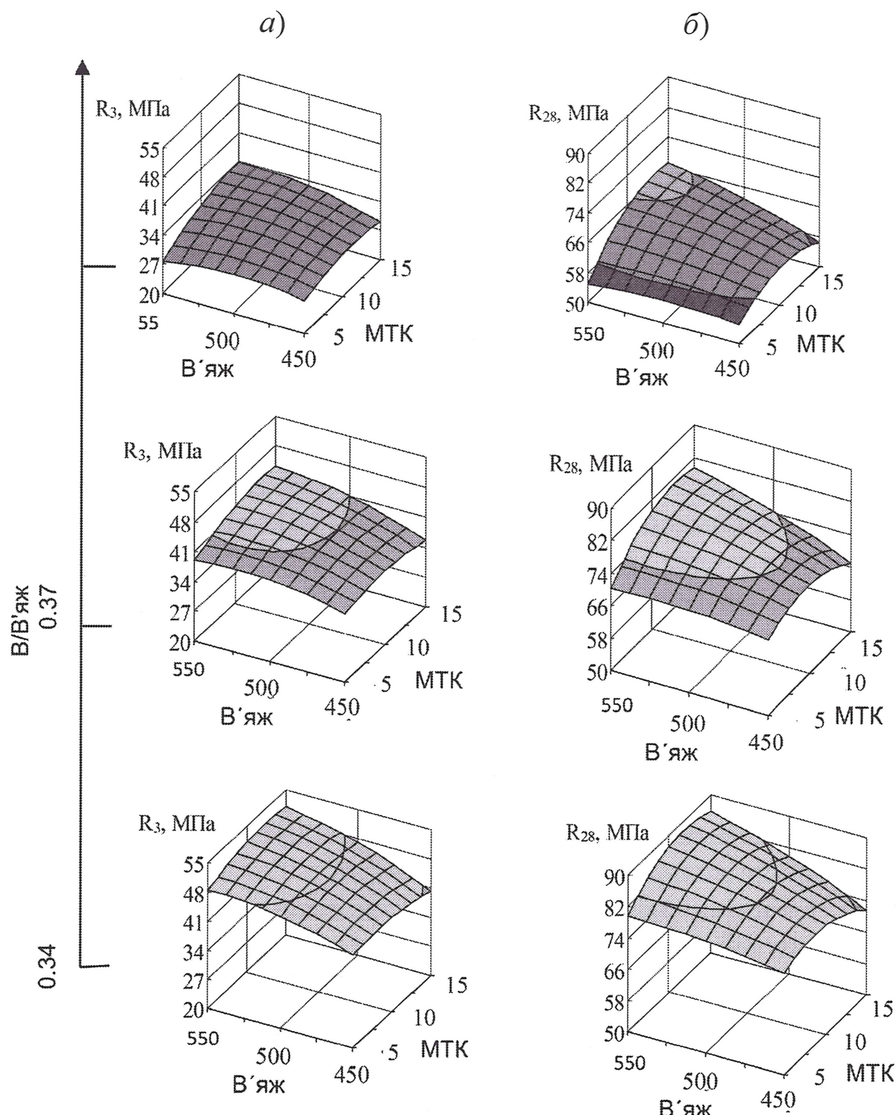


Рис. 6.8. *Міцність бетонів на стиск з добавками СП (0,75% маси в'яжучої речовини) і метакаоліну (МТК) у віці: а – 3 доби; б – 28 діб (пісок з модулем крупності $М_к$=2,0)*

Усадочні деформації пластифікованих бетонів з добавкою метакаоліну стабілізуються вже у віці 60...80 діб. При цьому на кінець дослідного пе-

ріоду деформації усадки зразків бетонів з метакаоліном в 2...3 рази менші, ніж без метакаоліну. Такий ефект можна пояснити високою водоутримуючою здатністю метакаоліну, що перешкоджає швидкому поверхневому висиханню бетону, а також зниженням витрати цементу за рахунок заміни його метакаоліном.

Дослідно-виробничу апробацію можливості та ефективності виробництва литого високоміцного бетону з комплексною добавкою метакаоліну та суперпластифікатора С-3 (добавка «Геокон») виконували в умовах заводу залізобетонних конструкцій ім. С. Ковальської (м.Київ), який є найпотужнішим підприємством будівельної галузі України. Склад добавки «Геокон»: 14% СП С-3, 86% – метакаолін. Застосування комплексної добавки «Геокон» суттєво спрощує технологію виготовлення модифікованих бетонних сумішей і виключає необхідність технологічних ліній по зберіганню, подачі та дозуванню окремих компонентів добавки.

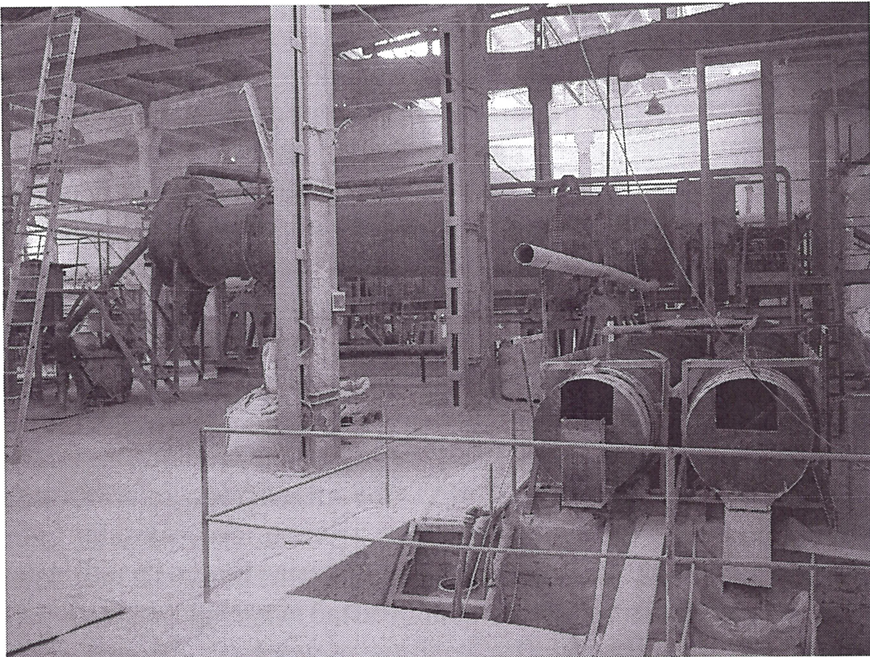


Рис. 6.9. *Технологічна лінія з виробництва високоактивного метакаоліну (м.Березно, Рівненська обл.)*

За даними ЗБК ім. С.Ковальської введення добавки «Геокон» дозволяє отримати приріст міцності у віці 7 діб до 140%, 28 діб до 160% і довести проектну міцність бетону при витраті портландцементу М500 500 кг/м^3 до 75 МПа і вище. При цьому очікуваний економічний ефект складатиме близько 90 грн/м^3.

На високоактивний метакаолін як добавку в бетонні суміші розроблено технічні умови. Нова технологічна лінія з виготовлення високоактивного метакаоліну введена в дію Західною каоліновою компанією в м.Березно (Рівненська обл.) (рис. 6.9).

Легкі бетони на основі лужних пуцоланових цементів. Пуцоланові цементи, модифіковані лужним компонентом, були використані для отримання легких бетонів з покращеними експлуатаційними властивостями.

В період з 2007-го по 2013-й рік було організовано виробництво легких бетонних сумішей, використаних для отримання керамзитобетонних стінових панелей.

Бетонні суміші готували за удосконаленою двостадійною технологією, що передбачає на першій стадії активацію процесів структурування водної цементно-зольної суспензії за рахунок введення до її складу добавок-модифікаторів і використання швидкообертового змішувача з швидкістю обертання вала – 240 об/хв. На цій стадії для замішування використовується 100% води від загальної кількості.

Далі, на другій стадії, активовану цементно-водну суспензію подають у звичайний тихохідний змішувач примусової дії, куди додають і інші віддозовані інгредієнти, потрібні для виготовлення бетонної суміші – керамзитовий гравій, керамзитовий пісок.

При впровадженні як в'яжучу речовину використовували портландцемент М400 цементного заводу ВАТ «Балцемент» з додаванням золи-винесення Ладижинської ГРЕС. В якості крупного заповнювача при виготовленні бетонів використовували керамзитовий гравій з насипною густиною 340...350 кг/м^3, а дрібного – керамзитовий пісок з насипною густиною 470...480 кг/м^3.

Склад бетону, що використовувався для випуску виробів, відповідав класу В7,5, представлено в табл.6.1. За запропонованою технологією

на конвеєрній лінії були відформовані тришарові панелі, які потім підлягали тепловологій обробці в щілинній камері протягом 10 год. при температурі ізотермічного витримування 60...70° С. Основні етапи виготовлення тришарових панелей представлені на рис. 6.10. Міцність контрольних зразків, що тверділи в аналогічних з панеллю умовах, склала після тепловологої обробки 9,8 МПа при середній густині сухого бетону 870 кг/м³.

Таблиця 6.1

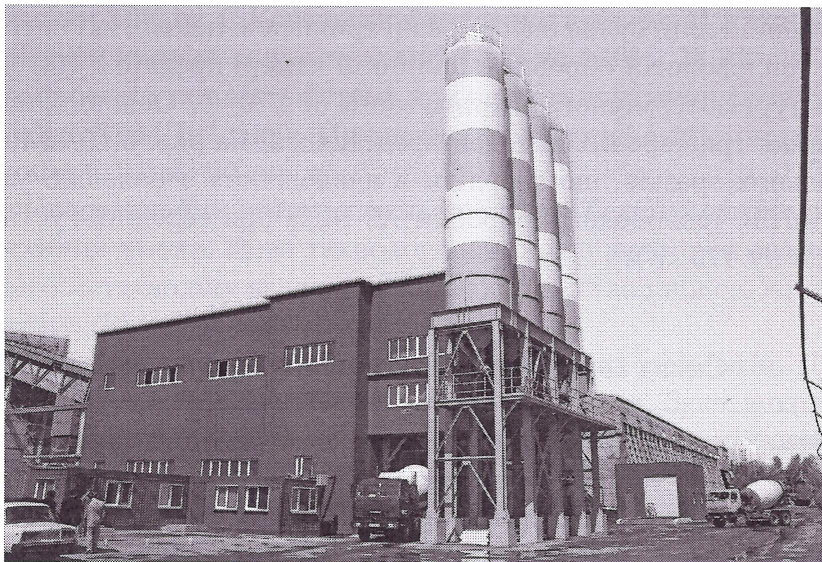
Склад бетону, прийнятий до впровадження

Вміст складових бетону, кг/м³								
цементно-зольна складова		заповнювачі			добавки-модифікатори			загальна кількість води, л
					комплексна добавка		сода кг	
цемент М 400	зола-винесення	пісок керамзитовий	керамзит фракцій, мм		пластифікатор (К-6)	поризатор (К-4)		
			5–10	10–20				
245	105	165	100	230	3,5	2,5	3,5	180

Примітки: 1. Керамзитовий пісок – фр. 0–5 мм, ρ = 470...480 кг/м³.
2. Керамзитовий гравій – фр.5–10 мм, ρ= 395...405 кг/м³.
3. Керамзитовий гравій – фр.10–20 мм, ρ = 340...350 кг/м³.

Керамзитобетонні панелі, виготовлені за удосконаленою двохстадійною технологією з активацією цементуючої матриці (рис. 6.11.), були використані при зведенні багатоповерхового будинку по вул. Олевській у м. Києві (рис. 6.12). Економічний ефект від впровадження даного технічного рішення склав 1 млн 299 тис. грн.

а)



б)



Рис. 6.10. *Бетонозмішувальний комплекс для виготовлення бетонних сумішей, модифікованих органо-мінеральними добавками: а – загальний вигляд, б – центр керування*

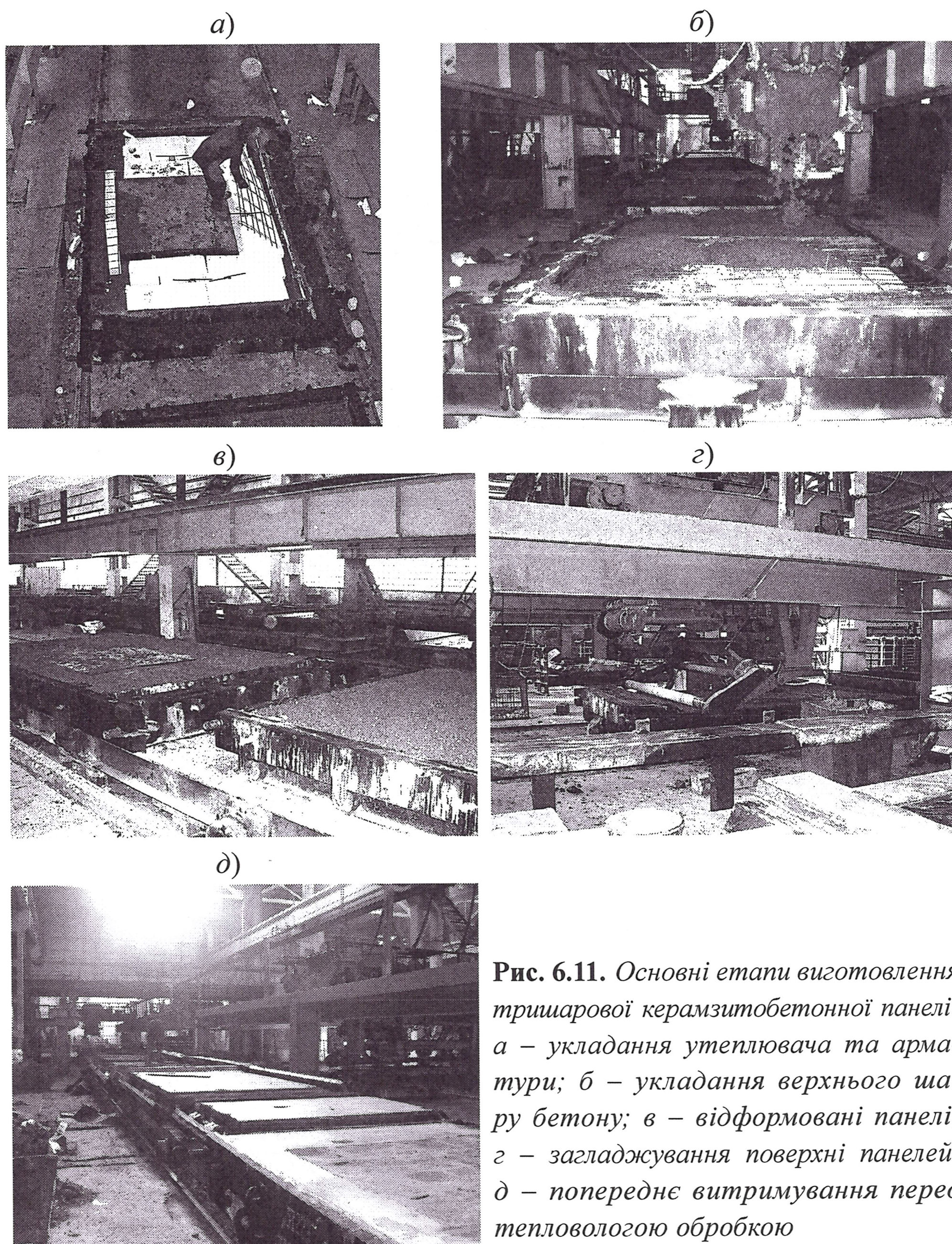


Рис. 6.11. *Основні етапи виготовлення тришарової керамзитобетонної панелі: а – укладання утеплювача та арматури; б – укладання верхнього шару бетону; в – відформовані панелі; г – загладжування поверхні панелей; д – попереднє витримування перед тепловологою обробкою*

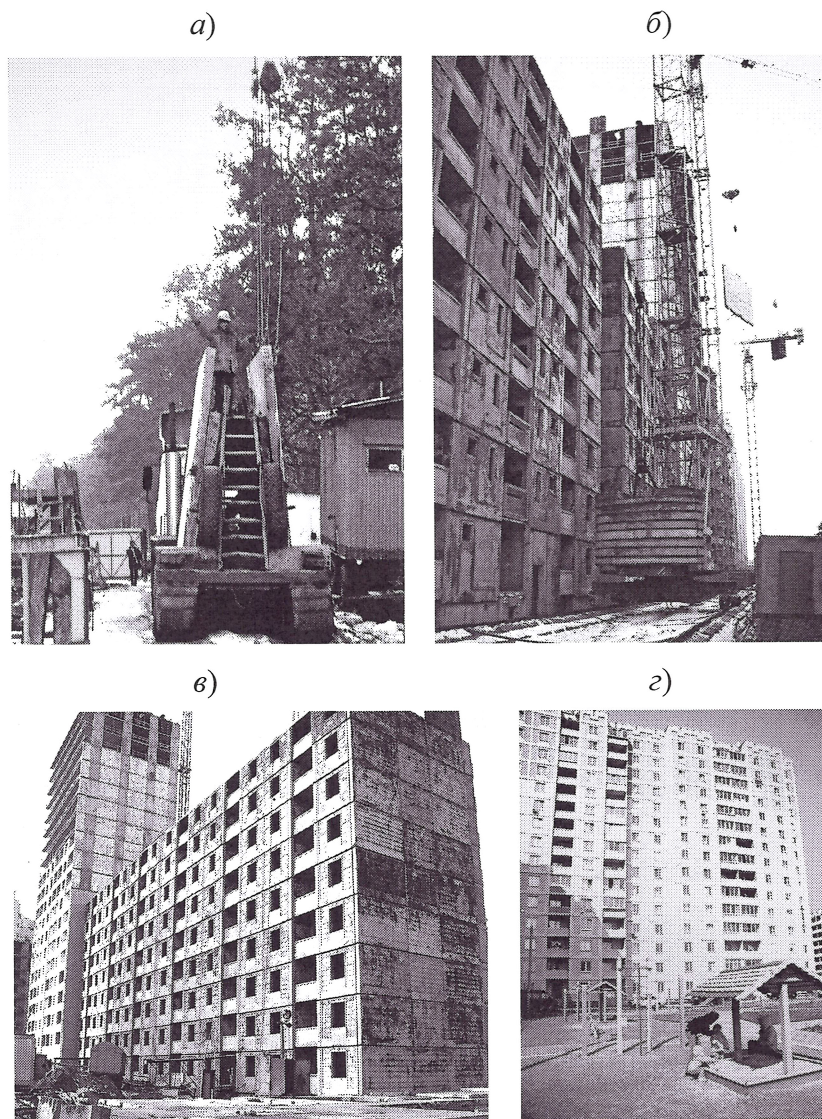


Рис. 6.12. *Зведення житлового будинку із тришарових панелей, виготовлених за двостадійною технологією: а – транспортування панелей на об'єкт; б – монтаж панелей; в, г – загальний вигляд будинку*

Бетони, отримані з використанням композиційних цементів, активованих в електричному полі коронного розряду. Промислову апробацію способу комплексного модифікування структури бетону реалізовано при випуску залізобетонних каменів бортових СП 000 «Стакон», м. Донецьк. Мета роботи – зниження собівартості продукції за рахунок заміни портландцементу ПЦ-І 42,5 Н (М 500) композиційним портландцементом М 400, одержаним спільним помелом доменного гранульованого шлаку, золошлакової суміші ТЕС та клінкеру портландцементу.

Пристрій для електростатичної активації цементу (рис. 6.13 а) складається з камери розсіювання *1* з віброситом, камери електризації *2*, виготовленої з діелектричного матеріалу з заземленим зовнішнім металевим покриттям *3*. На виході камери електризації до неї примикає вивідний канал *4*. Всередині камери електризації розміщена матриця дротів-електродів коронного розряду *5*. Електроди закріплюються на горизонтальних розтяжках, за якими до них подається високовольтна напруга змінного струму (рис. 7.12 б, в (вид збоку і зверху).

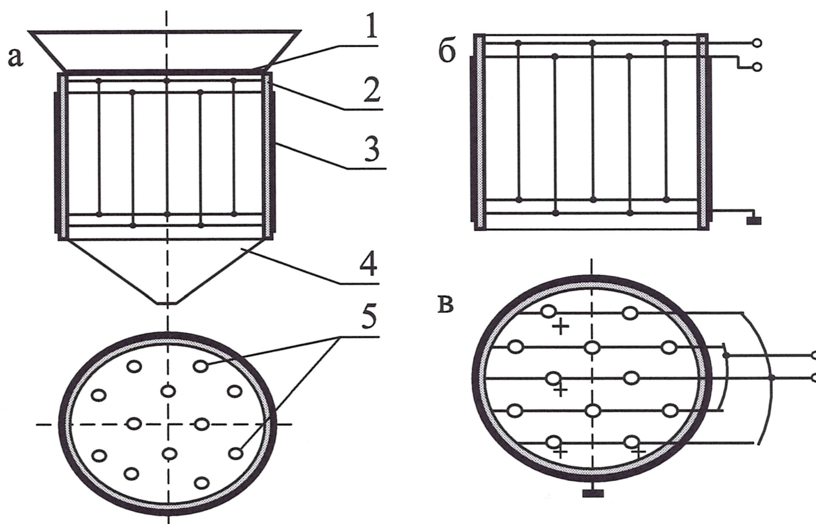


Рис. 6.13. *Схема пристрою для електростатичної активації цементу в полі коронного розряду (а); схема підключення високовольтного змінного струму до матриці дротів-електродів коронного розряду (б, в)*

Пристрій працює таким чином. Композиційний портландцемент з бункера міжопераційного запасу надходить в камеру розсіювання. З вібросита цементно-повітряна суміш подається в камеру електризації. На вбудованих в матрицю дротах-електродах виникають коронні розряди, які генерують електрони й іони обох знаків. Ці електрони й іони осідають на частинках цементу. Живлення матриці електродів коронного розряду змінним струмом сприяє тому, що концентрація заряджених частинок обох знаків приблизно однакова, що перешкоджає екранізації електродів коронного розряду зарядами одного знаку. Активований цемент видаляється з камери електризації через вивідний канал.

Склад бетонних сумішей (В30, Ж=5–10 с) на основі портландцементу М 500 (базовий варіант) і композиційного цементу М 400, активованого в полі коронного розряду (новий варіант), представлено в табл. 6.2.

Таблиця 6.2

Склад бетонних сумішей для виготовлення каменів бетонних бортових

Найменування матеріалу	Витрата, кг/м^3, склад	
	базовий варіант	новий варіант
Портландцемент М 500	456	-
Композиційний портландцемент М 400, зокрема: - клінкер портландцементу М 500 – 40 % - доменний гранульований шлак – 20 %; - золошлакова суміш – 40 %	-	518 207 104 207
Пісок кварцовий, $М_к$=2,3	1620	1554
Суперпластифікатор С-3	2,7	3,1
Повітровтягуюча добавка СНВ (0,02 % $m_Ц$)	0,09	0,1
Вода	200	200

Бетонні суміші на основі композиційного портландцементу з комплексно модифікованою мікроструктурою в проектному віці характеризуються показниками якості, що відповідають вимогам ДСТУ Б В.2.6-95 та ГОСТ 6665-91. У порівнянні з базовим складом відзначено незначне зниження міцності бетону при стиску в ранньому віці твердіння (три доби). Це пов'язано зі значним зменшенням вмісту клінкеру портландцементу в складі композиційного в'яжучого, частина якого (60%) замінена пуцолановими добавками, ефект яких на зростання міцності бетону виявляється в більш пізніх термінах твердіння, а також в результаті теплової обробки бетону.

При реконструкції шахтної підіймальної установки головного ствола ДП ВК «Краснолиманська» (Донецька обл.) здійснено заміну підіймальної машини ШПМ 1×5,5×6,0 на машину ШПМ 1×6,3×6,0 (рис. 6.14). Це дозволило підвищити продуктивність установки на 15 % і використовувати головний ствол в нових технологічних схемах видобутку вугілля, що забезпечує можливість подовження терміну експлуатації шахти більше, ніж на 40 років.

а) *б*)

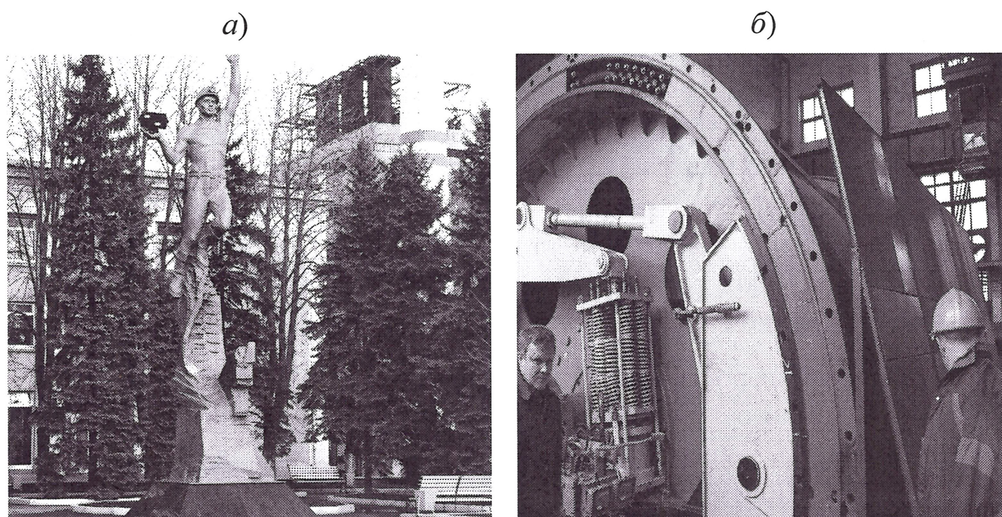


Рис. 6.14. *а – ДП ВК «Краснолиманська» (Донецька обл.); б – заміна підіймальної машини ШПМ 1×5,5×6,0 на машину ШПМ 1×6,3×6,0 (б)*

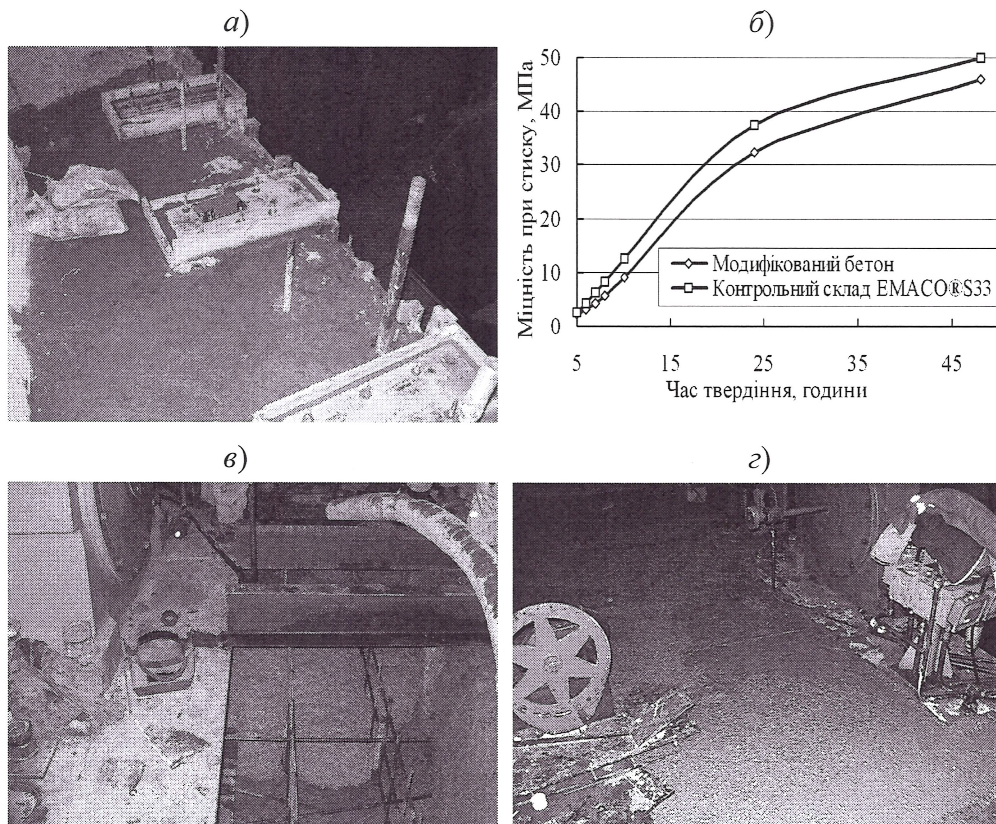


Рис. 6.15. *Підготовка до бетонування (а) модифікованою бетонною сумішшю (б), виконання бетонування насосом (в) та готова поверхня до монтажу сталевих плит (г)*

Для виконання робіт з монтажу опорних сталевих плит барабану підіймальної машини було застосовано склад бетонної суміші з комплексно модифікованою мікроструктурою (розроблено д.т.н., професором Зайченком М.М., ДонНАБА) – безусадочної швидкотверднучої сухої суміші наливного типу, призначеної для високоточної цементації обладнання з товщиною підливки від 40 до 100 мм (рис. 6.15). Бетонна суміш характеризувалась високою когезію та стійкістю до сегрегації і одночасно висо-

кою тиксотропією, що дозволило укладати в опалубку бетононасосом за короткий проміжок часу.

Розрахунок техніко-економічної ефективності бетонних сумішей на основі композиційного портландцементу з комплексно модифікованою мікроструктурою показує, що в результаті економії клінкерного портландцементу досягається зниження собівартості бетонної суміші на 148,3 грн/м^3. Річний економічний ефект з урахуванням капітальних вкладень на облаштування поста електроактивації, а також додаткових витрат на помел пуцоланових добавок становить 378,3 тис. грн (2008 рік).

6.2. Сухі будівельні суміші, модифіковані комплексними органо-мінеральними добавками

Клейові та мурувальні золомісткі модифіковані суміші. Метою виконаних досліджень була розробка технології золомістких сухих розчинових сумішей зі зниженою витратою клінкерної складової в'яжучої речовини для звичайної і тонкошарової (клейової) кладки із введенням композиційних добавок-модифікаторів.

Вихідними матеріалами при проведенні досліджень були портландцемент Здолбунівського ВАТ «Волинь-цемент», зола-винесення Бурштинської ТЕС, кварцовий пісок з родовищ Славутського р-ну Хмельницької обл., вапняно-карбонатний пил обертових печей Любомирського вапняно-силікатного заводу, мікрокремнезем – відхід виробництва феросиліцію Стахановського заводу феросплавів. У якості хімічних модифікаторів СБС використовували суперпластифікатор С-3, повітровтягувальну добавку Mix-DH, водоутримуючу добавку – ефір целюлози торгової марки Tylose SE та редиспергований полімерний порошок Mowilith.

Досліджена технологічна ефективність ПФМ трьох типів: ПФМ$_1$– (суперпластифікатор (СП) + повітровтягуюча добавка (ПД)), ПФМ$_2$ – (суперпластифікатор + водоутримуюча добавка (ЕЦ), ПМФ$_3$ – (суперпластифікатор + вапняно-карбонатний пил (ВКП)).

З отриманих даних можна зробити висновок, що пластифікуюча дія суперпластифікатора С-3 більш сильно проявляється у «жирних» сумішах з більшою кількістю цементно-зольної в'яжучої речовини, а повітро-

втягувальної добавки навпаки – у більш «пісних сумішах». Якщо дія суперпластифікатора позначається переважно через адсорбційний ефект на зернах цементу та золи, то повітровтягувальна добавка забезпечує більший вміст пухирців втягнутого повітря і відповідне зниження в'язкості суміші при більшому вмісту піску. Певною мірою нівелює вплив частки піску на водопотребу також введення вапняно-карбонатного пилу (ВКП).

Мінімальне водовідділення суміші спостерігається при введенні добавки ефіру целюлози (ЕЦ).

Введення золи-винесення при З/Ц<0,4 позитивно позначається на збереженні рухомості, при подальшому збільшенні золо-цементного відношення темп падіння рухомості дещо збільшується. Позитивний вплив золи на стабілізацію рухомості розчинових сумішей у присутності С-3 можна пов'язати з їх підвищеною водоутримуючою здатністю.

Стабілізуючий вплив на втрату рухомості чинить повітровтягувальна і, особливо, водоутримуюча добавка. Вони дозволяють суттєво подовжити «життєздатність» розчинових сумішей, які містять суперпластифікатор (рис. 6.16).

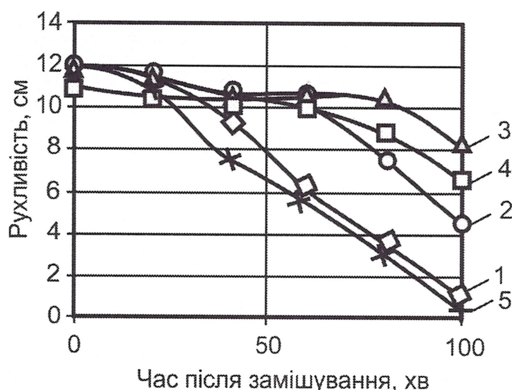


Рис. 6.16. *Зміна рухомості розчинових сумішей в часі (З/Ц=0,35):*
1 – С-3=0,3%, 2 – С-3 (0,3%) + ПД 0,03%
3 – С-3 (0,3%) + ЕЦ 0,3%, 4 – С-3 (0,3%) + ЕЦ 0,3% (З/Ц=0,7)
5 – С-3 (0,3%) + КН 15%

Водоутримуючу функцію добавки ефірів целюлози можуть виконувати в розчинах високодисперсні кремнеземисті добавки – мікрокремнезем і домелена зола-винесення. Ці мінеральні добавки в сполученні з органічними компонентами ПФМ дозволяють забезпечити водоутримуючу здатність розчинів в межах 96…99%, тобто таку, яка вимагається для клеєвих розчинів, що придатні для закріплення облицювальних матеріалів.

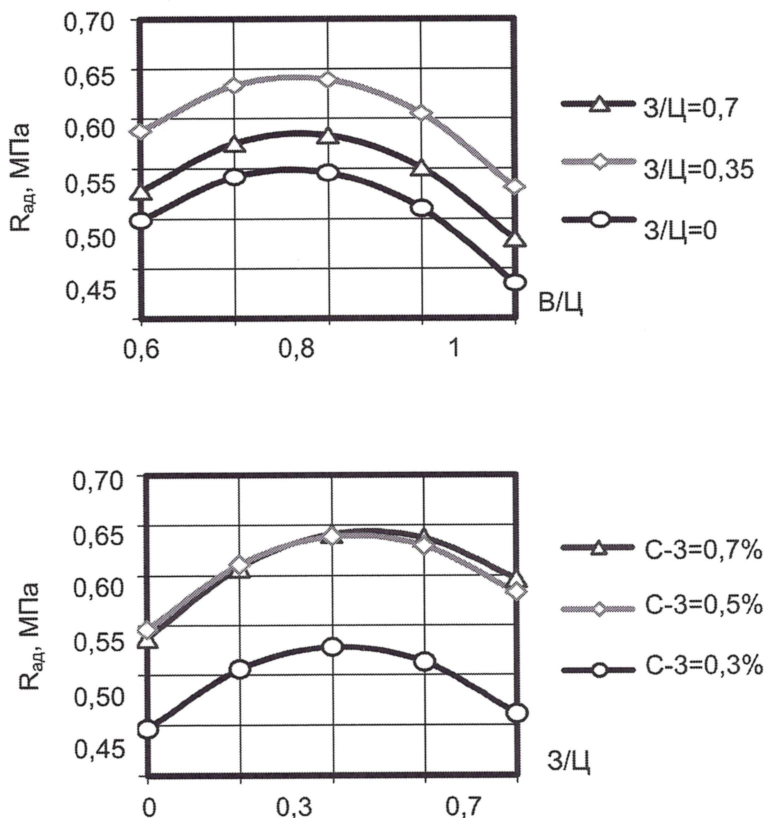


Рис. 6.17. *Залежність адгезійної міцності (МПа) цементно-зольних розчинів, модифікованих ПФМ1, від водо- та золо-цементного відношення у віці 28 діб*

Аналіз отриманих експериментально-статистичних моделей адгезійної міцності $R_{ад}$ показує, що вплив на неї як водоцементного (В/Ц), так і золоцементного (З/Ц) відношення має екстремальний характер (рис. 6.17).

Так, при збільшенні В/Ц розчину від 0,6 до 0,7...0,75, адгезійна міцність зростає на 8...10%, при подальшому збільшенні В/Ц вона зменшується на 20...25% від максимального значення. При цьому максимум $R_{ад.}$ спостерігається при З/Ц = 0,35...0,4. Такий вплив згаданих технологічних факторів на адгезію можна пояснити впливом не тільки пористості контактного шару, але й ступеня змочування розчином основи.

Суперпластифікатор С-3 та повітровтягувальна добавка Mix-DH, позитивно впливають на адгезію розчинів (рис. 6.18) як в результаті зміни їх поверхневої енергії, так і в результаті зміни якісних характеристик контактного шару. Введення гідрофільної добавки С-3 покращує характеристики контактного шару розчину, очевидно, насамперед збільшення його змочуваності і зменшення вмісту надлишкової вологи.

Додатковим фактором, який сприяє збільшенню адгезійної міцності розчинів, є збільшення дисперсності золи-винесення. Так, домелювання золи до питомої поверхні 390 $м^2/кг$ дозволяє збільшити міцність зчеплення розчину з основою у віці 7 діб на 14...26%, у віці 28 діб – на 13...18%.

Величина адгезійної міцності розчинів з ПФМ, які містять мікрокремнеземисту добавку (МК), коливається в межах 0,3...4,0 МПа, а домелену золу-винесення (ЗД) – 0,3...3,1 МПа.

Введення ПФМ позитивно впливає на адгезійну міцність розчинів як в нормальних умовах, так і при дії знакозмінних температур. Більш висока адгезійна міцність модифікованих розчинів у останньому випадку пов'язана з їх підвищеним повітровтягуванням. Вплив добавок – поліфункціональних модифікаторів (ПФМ) на міцність розчинів при стиску та розтягу залежить від їх складу та вмісту. При постійній рухомості збільшення вмісту суперпластифікатора С-3 у складі ПФМ закономірно приводить до збільшення міцності.

Карбонатний наповнювач (ВКП), беручи активну участь у процесах гідратації та структуроутворення, позитивно впливає на міцність цементно-зольних розчинів, особливо при введенні суперпластифікатора.

Модифікування розчинів добавками ПФМ позитивно позначається на співвідношенні міцностей на розтяг і стиск, яке є одним з критеріїв тріщиностійкості розчинів.

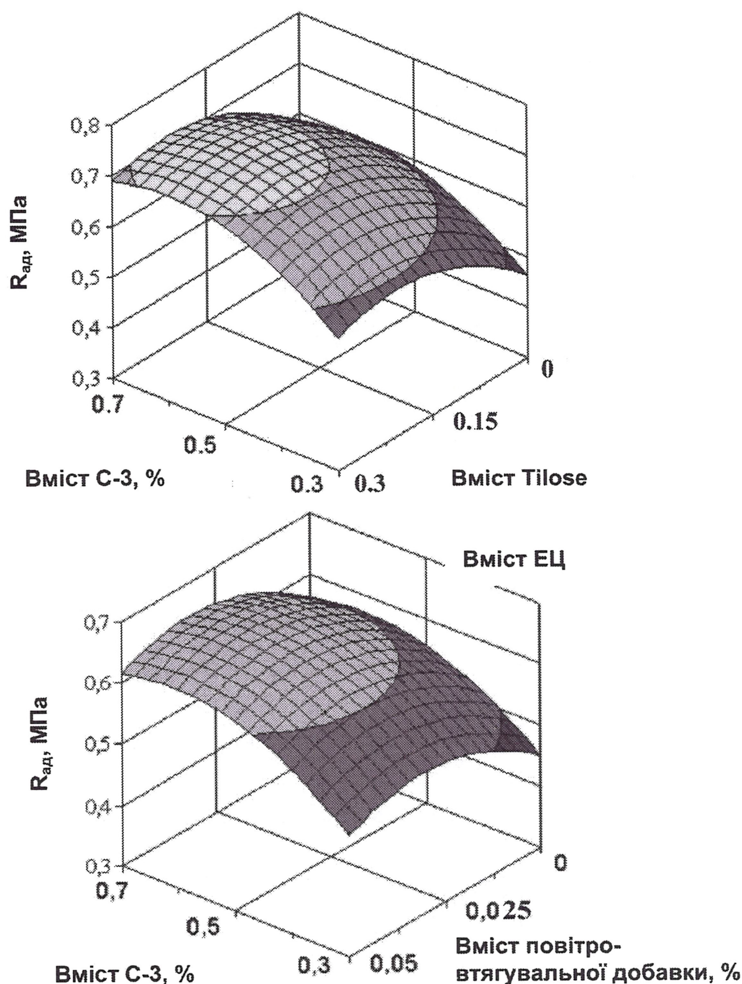


Рис. 6.18. *Залежність адгезійної міцності (МПа) цементно-зольних розчинів у віці 28 діб від вмісту добавок-модифікаторів*

Для всіх досліджених складів деформації усадки стабілізуються протягом 100 діб. Найвищі значення усадки мають розчини без добавок ПФМ. Їх усадка до моменту затухання коливається в діапазоні 0,7...1,5 мм/м. Ступінь зменшення деформацій усадки зростає зі збільшенням пласти-

фікуючого ефекту ПФМ. Найбільш суттєве зменшення усадки спостерігається при введенні повітровтягувальної добавки – на 40...60%.

Марка за морозостійкістю досліджених розчинів ($К_{мрз} \geq 0,95$) коливається в діапазоні F25...F250. Найвищу морозостійкість мають розчини, які містять повітровтягувальну добавку. Темп падіння міцності таких розчинів по мірі заморожування і відтавання виявився також більш низьким, ніж для бетонів без добавки. Позитивно впливають на морозостійкість розчинів, хоча і меншою мірою, добавки С-3 та ефіру целюлози.

Дослідно-промислова апробація результатів досліджень мурувальних та клейових сумішей була виконана шляхом випуску дослідних партій сухих сумішей з різними модифікаторами ($ПФМ_1$...$ПФМ_3$) на підприємствах ТОВ «Адена» і «Магік».

Таблиця 6.3

Показники якості мурувальних розчинів на основі модифікованих золо-цементних СБС дослідно-промислових партій

Тип ПФМ	Рухомість розчинової суміші, см	Термін придатності, хв	Водоутримуюча здатність, %	Зчеплення розчину з основою, МПа	Межа міцності на стиск у віці 28 діб, МПа	Морозостійкість, циклів
$ПФМ_1$	9	155	96	0,28	10,7	95
$ПФМ_2$	7	170	98	0,31	10,5	70
$ПФМ_3$	8	145	97	0,27	10,8	60
Вимоги ДСТУ	5	120	95	0,2	10	50

Результати випробувань (табл.6.3) свідчать про відповідність якості дослідно-промислових партій розроблених сухих сумішей вимогам діючого ДСТУ.

На підприємстві «Адена» також виготовлені сухі суміші для мурувальних розчинів груп МР1…МР3 на композиційній в'яжучій речовині, яке включає портландцемент, пил-виносу клінкеровипалюваних печей ПАТ «Волинь-цемент», доменний гранульований шлак Криворізького металургійного комбінату у співвідношенні за масою 1 : 0.5 : 1. При введенні добавки суперпластифікатора С-3 в кількості 1% від маси в'яжучої речовини отримали розчинову суміш з рухомістю 8…10 см, терміном придатності 130 хв і на її основі при витраті в'яжучого 100 кг/т розчини з границею міцності на стиск у віці 7 діб 6,1 МПа, 28 діб – 13,5 МПа, міцністю зчеплення з основою – 0,35 МПа, морозостійкістю – 75 циклів. Економічний ефект від впровадження сухої будівельної суміші зазначеного складу становить 48,6 грн/т.

Ефективні поризовані мурувальні розчини на композиційних в'яжучих низької водопотреби. Для підвищення тепло- та звукоізоляції будівель, усунення містків холоду в кладці з легких блоків, влаштування теплих підлог доцільно застосовувати цементні розчини з пониженою середньою густиною.

Виготовляли розчини на основі сухих сумішей, що містили золомісткий цемент низької водопотреби (ЦНВ), в якості заповнювачів використовували золу-винесення та кварцовий пісок, поризатора – добавку системи UFAPORT. Рухомість розчинів становила 180 мм за розпливом на віскозиметрі Суттарда.

Основні експериментальні результати досліджень поризованих розчинів на основі зольного ЦНВ наведені в табл. 6.4.

Аналізуючи отримані дані, можна відмітити, що поризація розчинів помітно збільшує їх рухомість. Водопотреба розчинових сумішей для досягнення необхідної легкоукладальності суттєво зменшується при збільшенні кількості добавки-пороутворювача, але до певної межі, яка залежить від середньої густини отриманої розчинової суміші та співвідношення «в'яжуча речовина : заповнювач». При однаковому вмісті пороутворювача зменшення співвідношення «ЦНВ : заповнювач» від 1 : 1 до 1 : 2 незначно зменшує водопотребу розчинової суміші, у якій заповнювачем є зола-винесення. При цьому водоцементне відношення навіть дещо

збільшується. Подальше зменшення співвідношення «ЦНВ : заповнювач» до 1:3 помітно зменшує водопотребу та водоцементне і водотверде відношення.

Таблиця 6.4

Властивості поризованих розчинів на основі зольного цементу низької водопотреби (ЦНВ)

№ з/п	Заповнювачі розчину (Зп)	ЦНВ: Зп	Витрата пороутворювача, % СБС	Густина ρ_0, кг/м³	$\frac{В}{Ц}$	$\frac{В}{Ц + Зп}$	Міцність на стиск у віці, МПа	
							3 доби	28 діб
1	Зола-винесення	1:1	0,08	1290	0,5	0,25	9,7	17,8
2		1:1	0,11	1170	0,47	0,24	5,2	14,3
3		1:2	0,04	1300	0,47	0,16	4,7	18,8
4		1:2	0,08	1250	0,63	0,21	4	12,3
5		1:2	0,11	1210	0,51	0,17	7,7	17,2
6		1:3	0,04	1390	0,5	0,13	8,2	13,2
7	Пісок	1:1	0,08	1470	0,38	0,19	7,1	20,1
8		1:1	0,11	1310	0,32	0,16	10,5	17,6
9		1:2	0,04	1520	0,36	0,11	5,6	24,2
10		1:2	0,08	1450	0,38	0,13	10,5	17,0
11		1:3	0,04	1600	0,4	0,1	7,7	15,3

Для суміші на основі ЦНВ та зольного заповнювача характерна середня густина розчинів 1200...1400 кг/м³ та міцність 13…20 МПа. При цьому збільшення густини з 1200 до 1300 кг/м³ супроводжується ростом міцності на 20…25%, при співвідношенні суміші «в'яжуча речовина : заповнювач» = 1:1, подальше збільшення середньої густини не призводить до суттєвого підвищення міцності. Така ж залежність спостерігається за умови використання в якості заповнювача кварцового піску, в цьому випадку отримують розчини міцністю 15…24 МПа.

Дослідна промислова партія сухих будівельних сумішей для мурування поризованих розчинів (марки МР4 за ДСТУ БВ.2.7-126:2011) була виготовлена в умовах підприємства «Ізотерм-С». В якості в'яжучої речовини застосовували композиційний цемент, який виготовляли шляхом сумісного помелу в кульовому млині портландцементу ПЦ-І М500 (50%) ПАТ «Волинь-цемент», золи-винесення Бурштинської ГЕС (37,5%), доменного гранульованого шлаку Криворізького металургійного комбінату (12,5%) при введенні інтенсифікатора помелу – пропіленгліколю – 0,03%.

Склади сухих будівельних сумішей дослідних партій і результати їх випробувань наведені в табл. 6.5, 6.6.

Таблиця 6.5

Склад сухих будівельних сумішей для улаштування теплозберігаючих огороджувальних конструкцій МР4

Позначення розчину	Марка розчину	Розрахункова середня густина, кг/м³	Витрата, кг, на 1 т СБС					Витрата води при замішуванні, л
			Цемент	Заповнювач	Добавки			
					Вапно гідратне	СП «Sika VC 125»	Поризатор Ufapore	
МР-1	М150	1350	280 (КЦ)	717,6 (пісок)	-	0,5	0,9	120
МР-1К	М150	1370	310 (ПЦ І)	620 (пісок)+ +30 перліт	40	-	-	190
МР-2	М100	1200	260 КЦ	737,8 (зола)	-	-	0,9	140
МР-2К	М100	1220	295 ПЦ-І	664 (пісок)	40	0,5	1,0	180

Таблиця 6.6

Результати випробувань сухих будівельних сумішей для улаштування теплозберігаючих огороджувальних конструкцій МР4

Показники	Розчинова суміш				
	МР-1	МР-1К	МР-2	МР-2К	Згідно з ДСТУ Б.2.7- 126:2011
Крупність заповнювача, мм	≤2,5	≤2,5	≤2,5	≤2,5	≤2,5
Рухомість розчинової суміші, см	8	6	10	7	>6
Термін придатності, хв	100	90	110	80	> 60
Водоутримуюча здатність, %	97	97	98	97	>95
Зчеплення розчину з основою, МПа	0,7	0,3	0,6	0,4	>0,2
Межа міцності на стиск, МПа	16,2	15,2	13,3	10,5	>5
Морозостійкість, циклів	75	75	75	75	25-75
Теплопровідність, Вт/(м·К),	0,33	0,29	0,31	0,32	≤0,35
Середня густина, кг/м^3	1340	1360	1195	1215	-

Економічний ефект від впровадження сухої будівельної суміші для улаштування теплозберігаючих огороджувальних конструкцій МР4 на основі золомістких композиційних цементів порівняно з сухою сумішшю на основі ПЦ становить 121,2 грн/т для розчинів марки М150 з середньою

густиною 1350 кг/м^3 та 98,5 грн/т для розчинів марки М100 з середньою густиною 1200 кг/м^3.

6.3. Особливості виготовлення екологічно безпечних покрівельних виробів на основі портландцементу і волокнистих матеріалів

У результаті виконання науково-дослідної роботи і удосконалення технології виробництва, виконаної консалтинговою фірмою «АС Капітал менеджмент» із залученням провідних вчених ВНЗ для Балаклійського шиферного заводу розроблено:

- принципи і технологічні аспекти виробництва таких матеріалів, які полягають у застосуванні волокнистих матеріалів, пігментів, що є екологічно чистими та забезпечують задані властивості виробів;
- нові методики, що включають визначення електроповерхневих властивостей волокнистих матеріалів, пігментів і їх здатність утворювати ЕГК з продуктами гідратації цементу;
- способи гарантування потрібної довговічності, зокрема світлостійкості, біостійкості виробів за рахунок їх об'ємної пігментації, добавки нанодисперсного срібла тощо.

Для цього вивчено широкий діапазон наявних в Україні і на світовому ринку природних і штучних волокнистих матеріалів, проведено аналіз їх хімічного складу і структури, визначено електроповерхневі властивості, зокрема, знак поверхневого заряду, величину абсолютного і рівноважного електроповерхневого потенціалу, вид і поверхневу концентрацію активних центрів – потенціалвизначальних іонів, оцінено здатність до утворення електрогетерогенних контактів з продуктами гідратації портландцементу.

Це дозволило створити оригінальну методику комплексної оцінки придатності волокнистої сировини для виробництва композиційних матеріалів на основі портландцементу, що включає технічну, екологічну та економічну складові, а також методику розробки рецептур цих матеріалів. Встановлені залежності властивостей композиційних матеріалів від складу, структури та технології, які дозволили:

- отримати конкурентоспроможні матеріали і вироби на основі портландцементу, хризотилу та штучних волокон Balaklia™ (рис. 6.19; рис. 6.20), безпечні для здоров'я людей і навколишнього середовища, зокрема покрівельні та фасадні вироби;
- розширити номенклатуру покрівельних і фасадних виробів Balaklia™ до п'яти: 8-хвильового профілю, 8-хвильового профілю короткого, 5-хвильового європрофілю, 5-хвильового європрофілю короткого, плоского (рис. 6.19; рис. 6.21);
- підвищити декоративні властивості виробів за рахунок застосування оригінальних способів об'ємного і поверхневого фарбування, розширити номенклатуру кольорів до семи: сірий, жовтий, персиковий, вишневий, черепичний, цегляний, шоколадний (рис. 6.19, рис. 6.21);
- збільшити довговічність виробів понад 30 років за рахунок покращення і гарантованого забезпечення показників властивостей, зокрема за рахунок введення нанодисперсного срібла, що збільшує біостійкість, удосконалення системи контролю якості тощо;
- знизити енергоємність виробництва за рахунок удосконалення технології, зокрема зниження температури і скорочення тепловологісної обробки;
- розробити альтернативні рецептури на випадок законодавчої заборони хризотилу.

Економічний ефект від впровадження результатів науково-дослідної роботи «Створення екологічно безпечних конкурентоспроможних покрівельних виробів на основі портландцементу і волокнистих матеріалів і удосконалення технології їх виробництва» досягнутий за рахунок:
- збільшення об'ємів виробництва і реалізації більш привабливих за ціною і споживчими якостями покрівельних і фасадних виробів;
- зниження енерговитрат на тепловологісну обробку.

Таблиця 6.7

Показники властивостей хвилястих листів

Показники властивостей хвилястих листів	Одиниці виміру	Величина
Довжина L	мм	1750
Ширина	«	1130
Товщина T	«	5,8
Площа листа	$м^2$	1,98
Висота хвилі: - рядової h - що перекриває h_1 - що перекривається h_2	 мм « «	 40 40 32
Шаг хвилі S	«	150
Розмір кромки - що перекриває b_1 - що перекривається b_2	 « «	 43 37
Межа міцності на згин, не менше	$кгс/см^2$	160
Густина, не менше	$г/см^3$	1,6
Ударна в'язкість, не менше	$кгс \times см/см^2$	1,5
Зосереджене штампове навантаження, не менше	кгс	150
Морозостійкість	циклів	35

Колір	Номенклатура покрівельних і фасадних виробів (визначена попитом)		
	8-хвильовий профіль, у т.ч. короткий	5-хвильовий європрофіль, у т.ч. короткий	Плоскі листи
Сірий			
Жовтий	–		–
Вишневий			
Черепичний			–
Цегляний			
Шоколадний			

Рис. 6.19. *Номенклатура покрівельних і фасадних виробів*

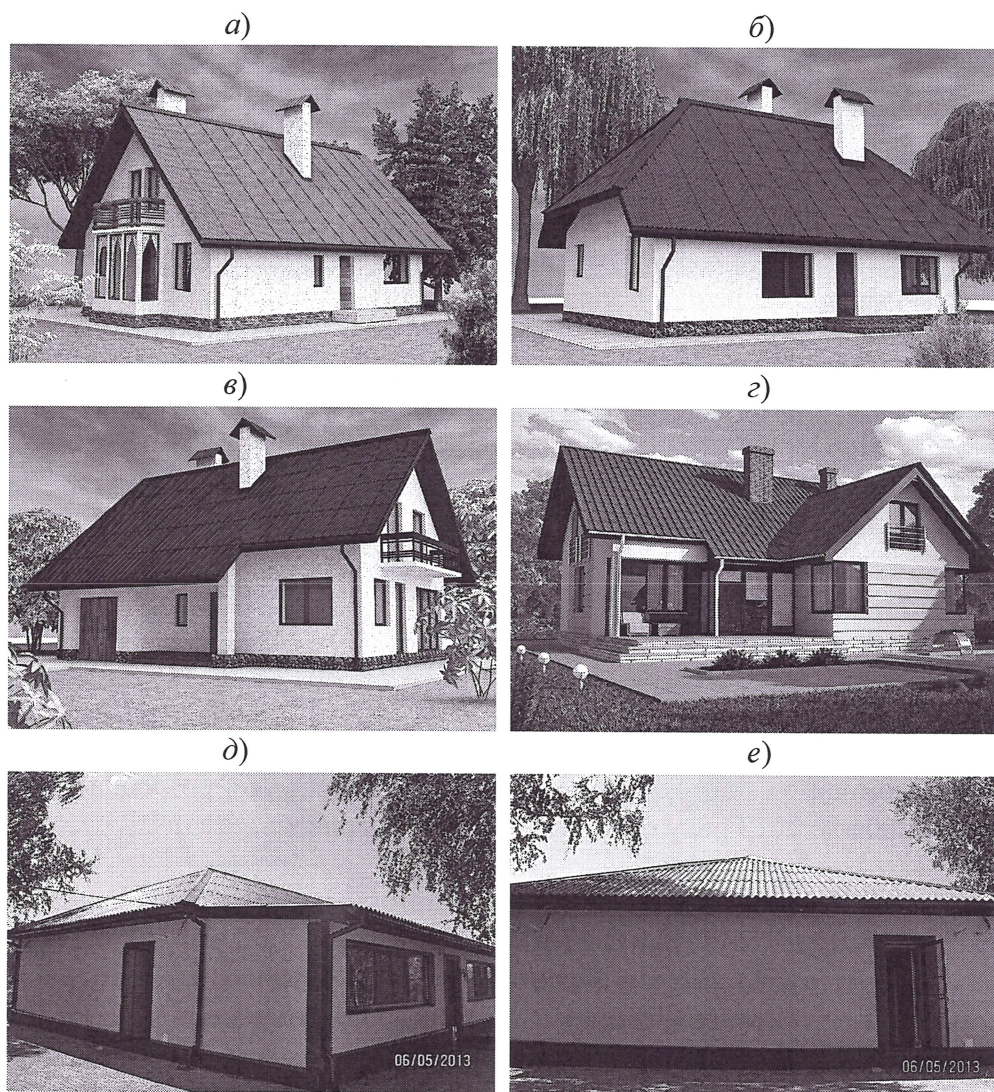


Рис. 6.20. *Дахи житлових будинків із покрівельних виробів на основі портландцементу і волокнистих матеріалів: а – двоскатна із 8-хвильового профілю черепичного кольору; б – вальмова із 8-хвильового профілю вишневого кольору; в – двоскатна із 8-хвильового профілю шоколадного кольору; г – багатощипцева з ендовами із 5-хвильового європрофілю цегляного кольору; д, е – шатрова із 8-хвильового профілю шоколадного кольору*

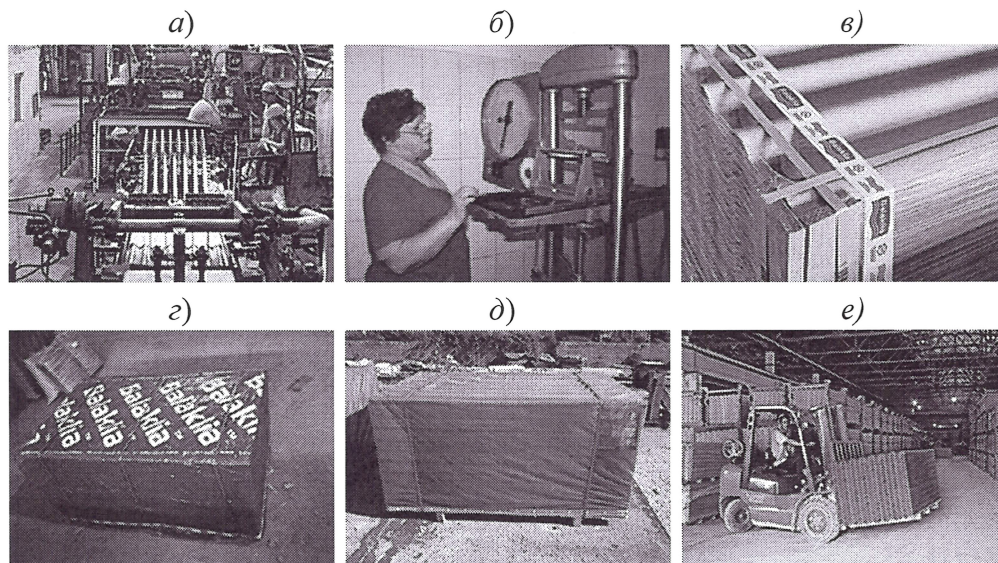


Рис. 6.21. *Виробництво покрівельних і фасадних материалів: а – формування листів на конвеєрній лінії; б – контроль якості готової продукції в заводській лабораторії; в, г, д – пакування готової продукції; е – складське зберігання і відвантаження споживачу готової продукції*

Економічний ефект від впровадження даної технічної розробки за період з 2006 до 2013 року склав понад 160 млн гривень.

6.4. Впровадження нових композиційних матеріалів на основі мінеральних в'яжучих речовин при розробці й реалізації конструктивно-технологічних рішень з ремонту і захисту споруд та будівель залізничного транспорту

Розроблені і запроваджені на об'єктах переважно Південної залізниці нові конструктивно-технологічні рішення з відновлення несучої здатності та подовження терміну служби споруд та будівель залізничного транспорту, що експлуатувались понад 100 років і пошкоджені заморожуванням – відтаванням, корозією блукаючими струмами, нерівномірною осадкою основ, розмиванням постійним водотоком тощо. Ці рішення

ґрунтуються на спеціально розроблених для цього ремонтних і захисних композиційних матеріалах.

Відновлення несучої здатності та захист пошкоджених корозією залізобетонних прогонових споруд балкових мостів і ригелів рамних мостів

Характерні пошкодження: відшарування захисного шару бетону, корозія розподільчої арматури до втрати суцільності стержнів, корозія робочої арматури (рис. 6.22).

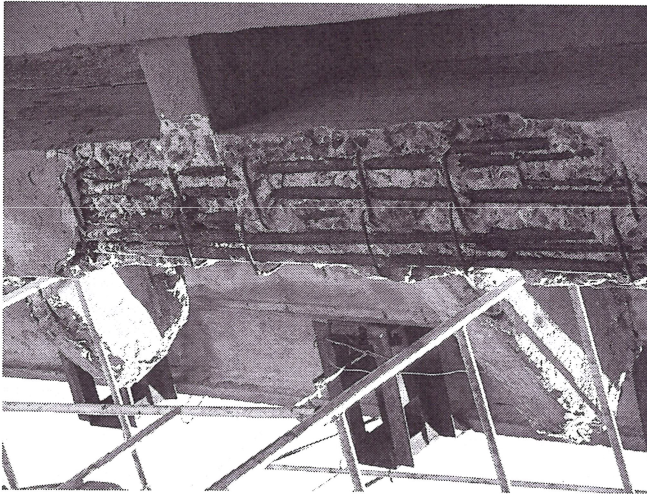


Рис. 6.22. *Характерні пошкодження залізобетонних прогонових споруд*

Конструктивно-технологічні рішення і композиційні матеріали для ремонту і захисту споруд (рис.6.23): додаткове попереднє напруження за допомогою арматурних пакетів із високоміцного дроту (рис. 6.23, *а*); улаштування навколо розтягнутої зони балки (ригеля) та/або вута металоін'єкційної півобойми (сталевої суцільної півобойми на анкерах з нагнітанням в зазор під нею СПЦВС); вприскування в тріщини і ремонт відколів бетону полімерцементними розчинами або полімерними композиціями; підсилення опорних ділянок з тріщинами склополімерними накладками із конструкційної склотканини і епоксидної ком-

позиції; антикорозійний захист прогонової споруди полімеркомпозиційним захисним складом.

Відновлення несучої здатності та захист пошкоджених корозією залізобетонних і бетонних стояків і опор мостів, високих пасажирських платформ, цивільних будівель і споруд тощо

Характерні пошкодження: морозне та електрокорозійне руйнування бетону; відшарування захисного шару бетону; корозія розподільчої арматури до втрати суцільності стержнів; корозія робочої арматури (рис. 6.24, *а*, 6.25, *а*).

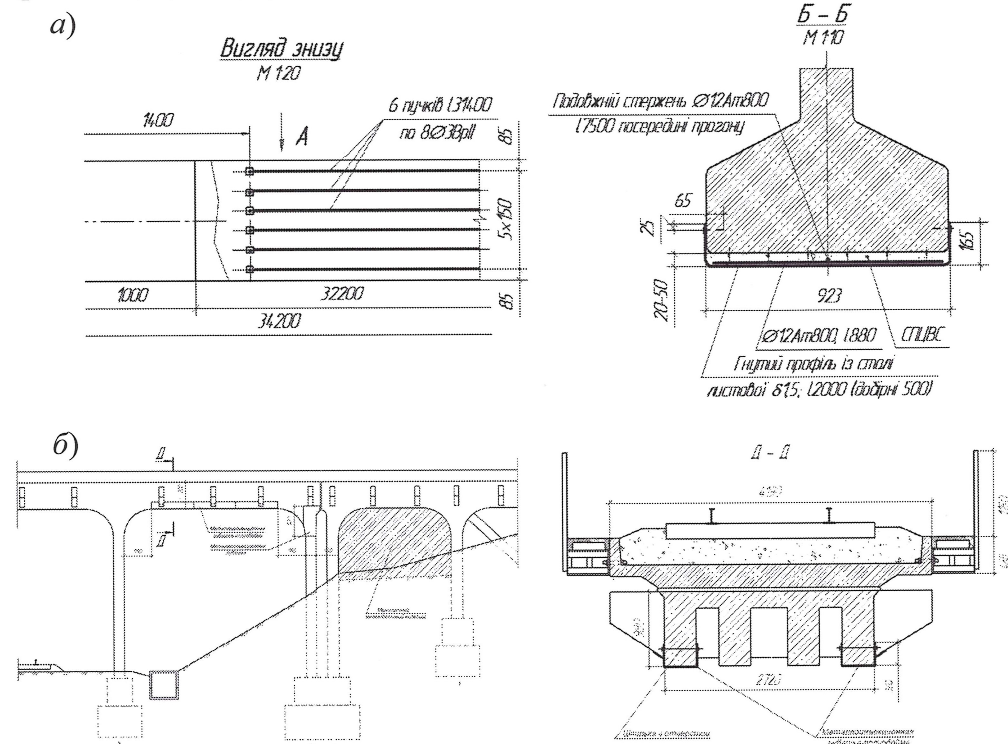


Рис. 6.23. *Приклади реалізованих конструктивно-технологічних рішень відновлення несучої здатності та захисту пошкоджених корозією конструкцій мостів металоін'єкційними півобоймами: а – залізобетонної попередньо-напруженої прогонової споруди; б – ригеля рамного мосту*

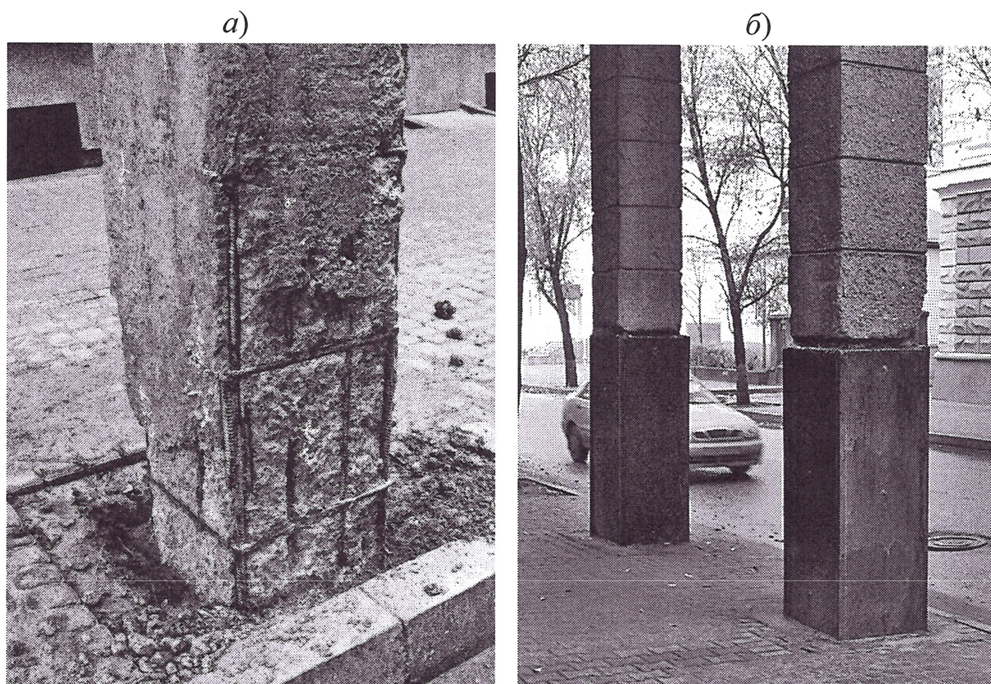


Рис. 6.24. *Залізобетонний стояк цивільної споруди: а – характерні пошкодження (відшарування захисного шару бетону, корозія арматури – знімок зароблено після очищення конструкції); б – приклад відновлення несучої здатності металоін'єкційною обоймою*

Конструктивно-технологічні рішення і композиційні матеріали для ремонту і захисту споруд (рис. 6.22, *б*, 6.23, *б*, *в*): улаштування на пошкоджених стояках металоін'єкційних або сталебетонних обойм (сталевих суцільних обойм на анкерах з вприскуванням в зазор під ними СПЦВС); підсилення стояків подовжніми і поперечними монолітними залізобетонними вкладками із бетону оптимального складу (рис. 7.7, *б*); забиття пошкоджень полімерцементним розчином оптимального складу; нанесення на поверхні конструкцій полімеркомпозиційних захисних складів.

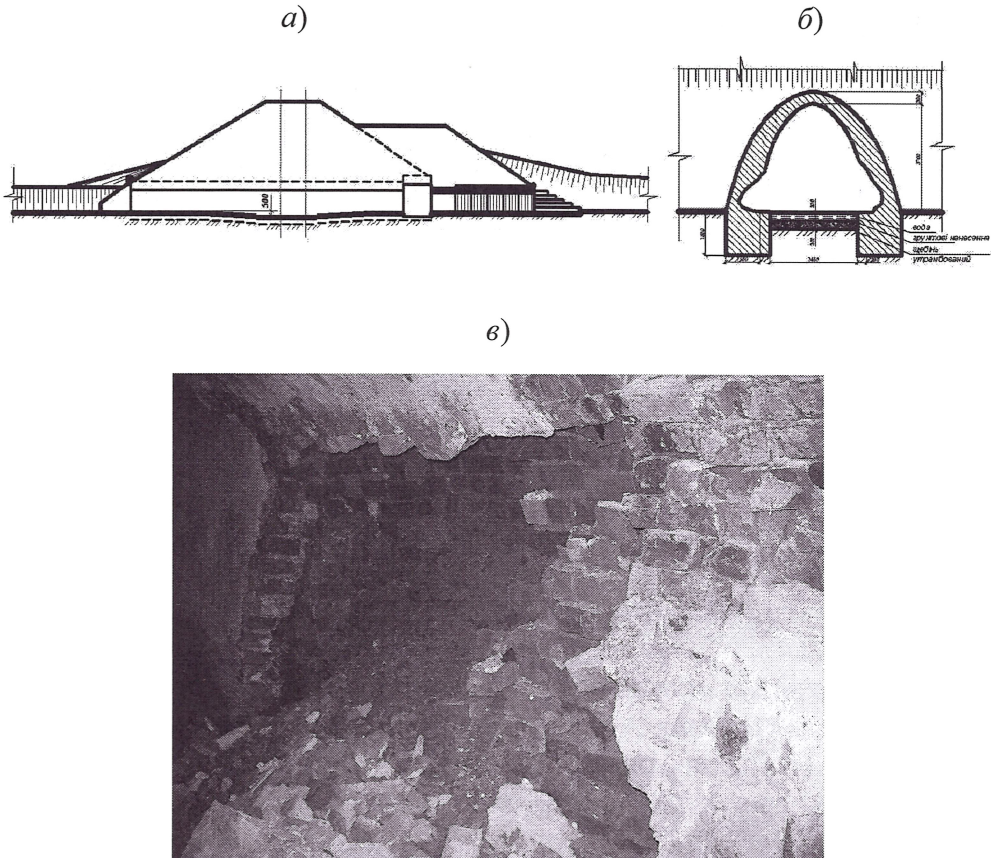


Рис. 6.25. *Бетонна опора високої пасажирської платформи:*
а – характерне пошкодження (руйнування бетону від спільної дії змінного заморожування–відтавання і пульсуючого однонаправленого струму витоку); б – сталева оболонка сталебетонної (металоін'єкційної) півобойми; в – сталебетонна (металоін'єкційна) півобойма (сорочка)

Відновлення несучої здатності та захист пошкоджених бетонних і кам'яних водопропускних труб, тунелів

Характерні пошкодження: руйнування поверхні, тріщини, некрізні й наскрізні вивали у склепінні або стінах через змінне заморожування й відтавання, електрокорозію від пульсуючих однонаправлених блукаючих струмів в обводненому стані, нерівномірне осідання, розмивання водотоком та ін. (рис. 6.26).

Основним конструктивним рішенням для пошкоджених в нижній частині труб (рис. 6.26, *а*, *б*) є монолітний залізобетонний лоток, який складається із днища – бетонної розпірної плити і стінок – залізобетонних сорочок на найбільш пошкодженій нижній частині стін і облаштовується із бетону оптимального складу, визначеного оригінальним запатентованим способом, викладеним у п.4.4. У склепіння та стіни і за них в місцях тріщин, вивалів, нагнітається СПЦВС. Поверхні стін та склепіння гідроструменевим способом очищується до міцної основи, дрібні вивали і значні нерівності забиваються цементно-піщаним розчином оптимального складу. Захист всіх поверхонь конструкцій труби здійснюється шляхом нанесення на них полімеркомпозиційного захисного складу.



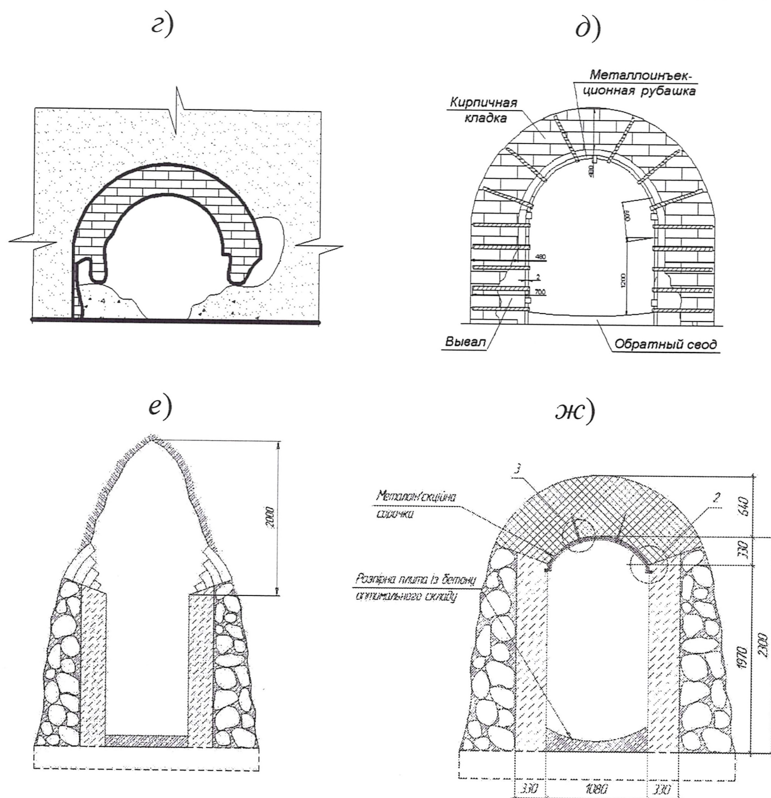


Рис. 6.26. *Відновлення та підсилення пошкоджених бетонних (а, б) і кам'яних (в–ж) водопропускних труб: а – осідання основи; б, г – некрізні вивали в стінах; в, г – наскрізні вивали в стінах; е – наскрізний вивал у склепінні; д – відновлення несучої здатності металоін'єкційними сорочками і розпірними плитами*

Основним конструктивним рішенням для труб зі значними пошкодженнями (рис. 6.27 в, г, е) є металоін'єкційна сорочка, яка влаштовується на поверхні стін та/або склепінні труби (рис. 6.27, д, ж).

У зазор між сорочкою і бетоном вприскують СПЦВС. Спільна робота сорочки з існуючою конструкцією забезпечується за рахунок анкерів, вклеєних в отвори в ній епоксидною композицією, і додаткової арматури на внутрішній поверхні.

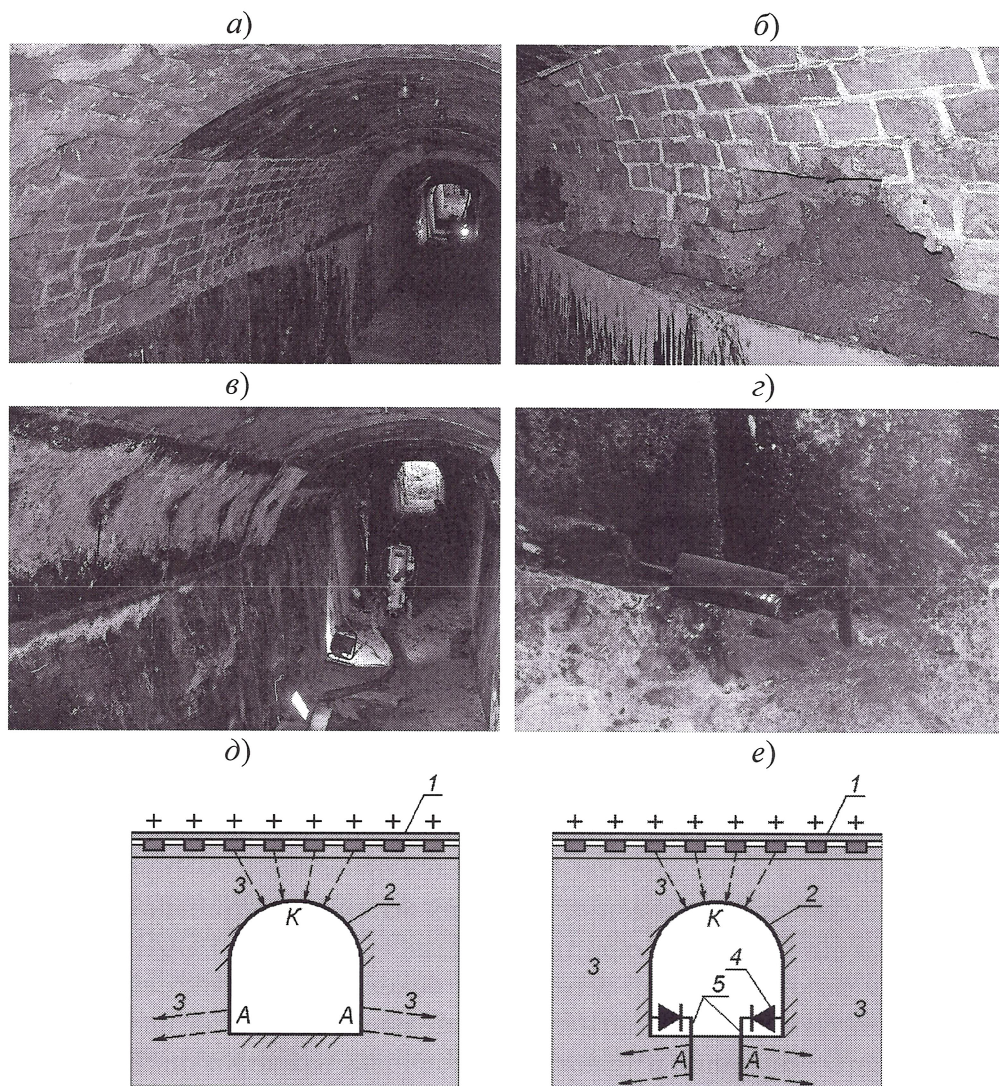


Рис. 6.27. *Відновлення та підсилення склепіння та стін водопропускної труби комбінованою металоін'єкційно-сталебетонною сорочкою: а – монтаж сталевої оболонки; б – бетонування сталебетонної сорочки на рівні наскрізних вивалів; в – вприскування СПЦВС в зазор між металевою оболонкою і конструкцією труби; г – е – облаштування пасивного електрохімічного захисту*

металоін'єкційної сорочки від електрокорозії блукаючими струмами; д, е – схема протікання блукаючих струмів крізь металоін'єкційну сорочку незахищену (а) і захищену (б); 1 – рейкова колія; 2 – металоін'єкційна сорочка; 3 – блукаючі струми; 4 – вентиль (діод) захисного облаштування; 5 – стержень заземлення; К – катодна зона; А – анодна зона (корозійно небезпечна)

Така сорочка відновлює і підвищує несучу здатність склепіння та стін труби. Захист поверхні сорочки від корозії здійснюється шляхом нанесення на неї полімеркомпозиційного складу, а від електрокорозії – улаштуванням пасивного електрохімічного захисту.

Економічний ефект від впровадження запропонованих технічних рішень склав більше 3 млн 740 тис. гривень.

6.5. Досвід впровадження жаростійких, вогнетривких та рентгенозахисних композиційних матеріалів для футерування та захисту об'єктів промислового призначення

Розвиток сучасних галузей промисловості вимагає створення нових ефективних в'яжучих матеріалів поліфункціонального призначення з комплексом заданих властивостей широкого спектра, а саме: високі характеристики, корозійна і хімічна стійкість в агресивних середовищах та розплавах, радіаційна стійкість, підвищені електрофізичні властивості тощо.

Новий клас шпінельвмісних в'яжучих матеріалів отримано на основі композицій багатокомпонентної системи (Ca, Ba, Mg) O-Al_2O_3-Cr_2O_3. У своєму фазовому складі цементи на основі композицій системи можуть містити моноалюмінати лужноземельних елементів, здатні до гідравлічного твердіння, а також низькоосновні важкорозчинні сполуки (НВРС), що не мають гідравлічної активності. Отримання такого виду в'яжучих матеріалів засноване на цілеспрямованому синтезі трикомпонентних сумішей заданого хімічного і фазового складу, які і визначають їх поліфункціональні властивості і область застосування.

Було синтезовано ряд шпінельних глиноземистих цементів, в тому числі: алюмомагнезіальний, барієвмісний і хромовмісний. При дослід-

женні фізико-механічних властивостей такого типу в'яжучих матеріалів встановлено, що міцність цементного каменю, що містить 30... 40 мас. % $MeAl_2O_4$ і 60...70 мас. % НВРС, перевищує аналогічний показник для індивідуально синтезованих моноалюмінатів лужноземельних елементів.

Підвищення адгезійної активності НВРС в системах відбувається на стадії випалювання сировинних сумішей, при помелі клінкеру і в процесі гідратації і твердіння в'яжучої речовини. На стадії випалювання сировинних сумішей за рахунок твердофазних реакцій відбувається виникнення змішаних кристалів моноалюмінатів лужноземельних елементів і відповідного НВРС та процес їх синтетичного зрощення, а в деяких системах можливо і утворення обмежених твердих розчинів. У результаті виникають кристали з хімічними та структурними дефектами, поряд з цим можуть виникати також і електронні дефекти, які являють відхилення в розподілі електричних зарядів, відповідно періодичної будови кристалів. Ці різні види дефектів є однією з причин активації поверхні НВРС та підвищення гідравлічної активності в'яжучої системи в цілому.

У результаті проведених досліджень встановлено фізико-механічні та технічні властивості вогнетривких цементів залежно від фазового складу: водоцементне відношення 0,16 – 0,24; терміни тужавіння: початок тужавіння 20 – 110 хв; кінець тужавіння 60 – 200 хв; межа міцності при стиску у віці 1 доби твердіння – 25 – 40 МПа, у віці 7 діб твердіння – 40 – 100 МПа, вогнетривкість 1600 – 1950° С.

Цементна промисловість – одна з небагатьох галузей, де можуть бути найбільш ефективно використані техногенні продукти, промислові відходи і утилізовані тверді токсичні речовини. Актуальною задачею є пошук хімічних відходів, які можуть застосовуватися як вихідна сировина для виробництва як традиційних, так і спеціальних в'яжучих матеріалів.

З огляду на це викликають зацікавлення тверді відходи розсолоочищення кальцинованої соди Первомайського комбінату «Хімпром» (Харківська область), шлами хімводоочищення ВАТ «Концерн Стирол» (м. Горлівка Донецької області) та ПрАТ «Сєвєродонецьке об'єднання «Азот» (м. Сєвєродонецьк Луганської області), токсичні відходи органічного синтезу НТК «Інститут монокристалів» (м. Харків) та інші.

Позитивною особливістю розробки є створення технології одержання **поліфункціональних в'яжучих матеріалів** шляхом утилізації відходів зазначених виробництв, а саме:

– **вогнетривких цементів** з високими експлуатаційними властивостями (міцність 80 – 100 МПа, вогнетривкість (1600...2500)° С, стійкість до дії агресивних середовищ – шлаків, лугів, ароматичних та інших вуглеводнів, розтоплених мас, сталей та чавунів).

Впровадження запропонованих матеріалів дозволило замінити традиційну футерівку з вогнетривкої цегли на монолітну безшовну. Футерівки, що виготовлені з набивних мас, мають низку переваг у порівнянні з традиційним муруванням: виключається трудомістка, а також недешева операція випалювання виробів, існує можливість одержання монолітної футерівки великого розміру та складної конфігурації, що часто важко виготовити зі штучних вогнетривів. Окрім того, для мурування штучних вогнетривів необхідні висококваліфіковані спеціалісти, у той час, як застосування монолітної футерівки дозволяє механізувати і прискорити цей процес, що також сприяє зниженню витрат. Футерівка зі штучних вогнетривів має невисоку термостійкість і вимагає зазвичай поточного ремонту і, як наслідок, додаткових експлуатаційних витрат. Отже, застосування розроблених високовогнетривких матеріалів дозволить у 1,5 – 2 рази підвищити термін експлуатації футерівок, скоротити кількість технологічних зупинок та профілактичних ремонтів, знизити енерговитрати та собівартість футерування.

Розроблені матеріали можуть бути використані для футерування теплонапружених ділянок високотемпературних агрегатів різноманітних галузей промисловості, таких як хімічна, металургійна, нафтохімічна та інших, які знайшли застосування та впроваджені на ВПО «Каустик» (м. Волгоград, Росія) для заміни японських штучних вогнетривів виробництва фірми Toshiba.

Вогнетривкі бетони на основі шпінельвмісного цементу впроваджено замість футерівки з штучного шамоту класу А на нафтомаслозаводі (м. Нижній Новгород, Росія); а також як штора в промислових електролізерах ЗТМК (м. Запоріжжя), що була виготовлена з модифікованого глиноземного цементу замість вогнетривких штучних вогнетривів.

Окрім того, запропоновані матеріали впроваджено для виготовлення тиглів для плавки особливо чистих та рідкоземельних металів і сплавів на підприємствах ВПК (рис. 6.28) (м. Москва, Росія).



Рис. 6.28. *Тигль для виплавлення спеціальних металів та сплавів*

Розроблена **технологія барієвмісних радіаційностійких цементів** нового класу з підвищеною стійкістю проти одночасної дії жорсткого радіаційного випромінювання та високих температур (міцність 60 – 80 МПа, коефіцієнтом масового поглинання гама-випромінювання 250 – 280 см^2/г, температурою експлуатації 1200 – 2000° С, втрата міцності в температурному інтервалі 100 – 2000° С до 15%) та макроскопічний переріз захвату теплових нейтронів на два порядки перевищує подібні характеристики традиційних цементів захисту. Вирішення проблеми створення високоефективних захисних матеріалів нового класу дозволить покращити радіаційну та екологічну ситуацію в України, а також покращити функціональні характеристики конструкційних матеріалів атомної енергетики, що призведе до підвищення надійності і безпеки діючих енергетичних атомних установок та тих, які будуть збудовані у майбутньому.

Розроблені радіаційностійкі матеріали можуть бути застосовані для будування локальних та глобальних екранів і різноманітних споруд,

конструкцій та захисних оболонок, виробів складної конфігурації для ядерних установок, а також для виготовлення конструкційних елементів контейнерів, що призначені для транспортування, довготермінового зберігання та поховання твердих радіоактивних відходів, інших токсичних речовин і непридатних пестицидів.

Радіаційностійкі цементи та бетони на їх основі впроваджено як захисний матеріал в ІПК та КМ АН України, Інституті високих технологій ХНУ ім. В.Н. Каразіна та перекриття під рентгенівську установку Інституту кріобіології та кріомедицини.

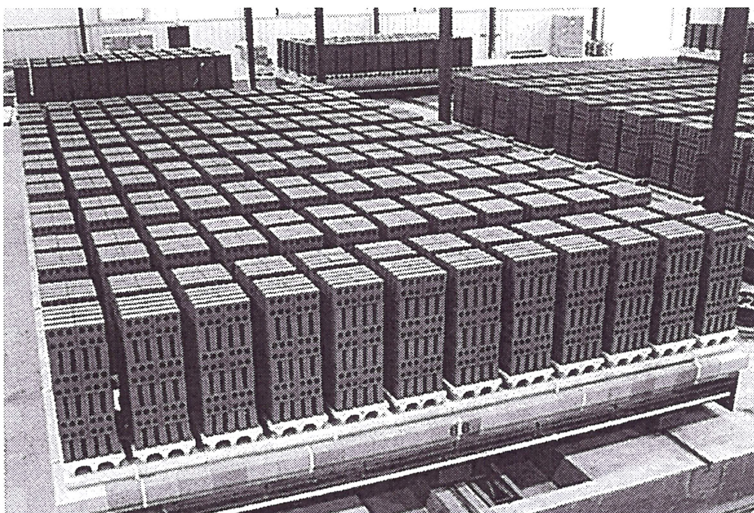
Розроблені поліфункціональні в'яжучі матеріали на основі твердих відходів хімічних виробництв не мають аналогів в Україні.

Жаростійкі бетони, **що відрізняються підвищеною термостійкістю,** отримані на основі лужних алюмінатних в'яжучих систем, хромомагнезіальної добавки та шамотного заповнювача, зокрема:

- на основі *високоглиноземистого цементу* отримані бетони класів И13-И14, міцність при стиску після сушки при Т=100° С – 55...81 МПа, після випалювання при Т=800° С – 35...58 МПа; вогнетривкість 1450...1500° С, термостійкість 27...42 цикли; (для відомих аналогів без добавок – термостійкість не перевищує 15 циклів);
- на основі *глиноземистого цементу* отримані бетони класів И12-И13; міцність при стиску після сушки при Т=100° С – 49...79 МПа, після випалювання при Т=800° С – 28...34 МПа; вогнетривкість 1350...1450° С, термостійкість 46...60 циклів; (для аналога без добавок термостійкість не перевищує 12 циклів);
- на основі *фероборного шлаку* отримані бетони класу И12; міцність при стиску після сушки при Т=100° С – 30...41 МПа, після випалювання при Т=800° С – 27...30 МПа; вогнетривкість 1350...1400° С, термостійкість 45...69 циклів.

Розроблені склади жаростійких бетонів впроваджені при зведенні захисної футерівки методичних печей цеху ТЛЦ-1 Алчевського металургійного комбінату та при виготовленні захисної футерівки вагонеток тунельних печей на керамічних заводах, що дозволило збільшити термін експлуатації футерівки у 1,5...3 рази (рис. 6.29).

а)



б)

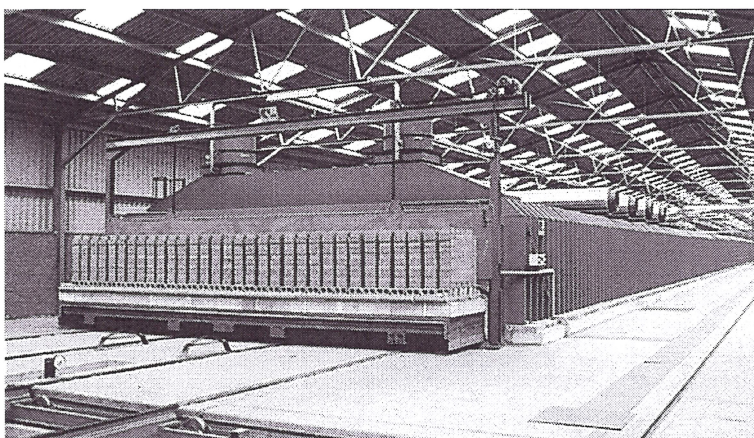


Рис. 6.29. *Вагонетки тунельних печей із захисною футерівкою (а) та загальний вигляд таких печей (б)*

За результатами дослідно-промислового впровадження розроблено ТР 164032-21-99 «Технологічний регламент виробництва жаростійких бетонів на основі лужних цементів, представлених глиноземистим цементом та модифікуючими добавками». Склади композиційних матеріалів захищені а.с.998410.

Розроблені та впроваджені у виробництво склади **термостійких композиційних матеріалів**, що стійкі також до дії газової корозії (CO, CO_2,SO_2). Такі матеріали отримані на основі нефелінового шламу (β-C_2S містка сировина) або доменних гранульованих шлаків та дегідратованих цеолітових порід. При дослідженні таких бетонів за стандартом ASTM 288-78 їх міцність зростає у 1,4 разу, зміна пористості не перевищує 16% , в той час як для відомих аналогів міцність знижується у 2,5 разу, зміна пористості перевищує 25%. Розроблені склади жаростійких бетонів використані для футерівки котла ТЕЦ (рис. 6.30) та для монолітної футерівки печі спікання на Ачинському глиноземному комбінаті.



Рис. 6.30. *Нанесення жаростійкого торктер-бетону при футеруванні котла*

Економічна ефективність запропонованих технічних рішень полягає у використанні недефіцитної сировини, зменшенні трудоємкості виробництва у 3...4 рази за рахунок впровадження неформованих матеріалів та підвищення їх довговічності, зниженні собівартості продукції

на 20...35% та у зростанні міжремонтного періоду у 2...3 рази при експлуатації теплових агрегатів. Склади композиційних матеріалів захищені а.с. 730650; 1043123.

Жаростійкі композиційні матеріали, що є стійкими до дії розплавлених металів, в тому числі алюмінію, отримані на основі каолінового волокна та шлаколужних в'яжучих речовин, модифікованих добавками магнійсилікатних порід. Склади композиційних матеріалів захищені а.с. СРСР 1017693; 1107032.

Композиції були використані для футерівки магнітодинамічного обладнання на Казанському заводі «Елікон». Канал магнітодинамічного насосу, виготовлений на основі запропонованого композиційного матеріалу, працював протягом 1200 годин. Термін напрацювання за добу складав 10 годин. Футрівка каналу експлуатувалась за наступних умов: температура розплаву алюмінію – 700–900° С; швидкість потоку металу 1,2...2 м/с. Залишкова міцність зразків, з яких виконана футерівка, після взаємодії з розплавами алюмінію температурою 700...1000° С складає 93...95%. Корозійна стійкість зразків до дії розплавленого металу, визначена на спеціальній експериментальній установці, контролювалась при динамічній взаємодії з розплавом за заміною їх маси та діаметра: швидкість зношування за масою не перевищує 0,4...1 г/(м·с), а за діаметром (0,01...0,25) 10^{-4} м/с, що відповідає вимогам, які висуваються до конструкцій такого типу. Термін експлуатації МГД генераторів з новою футерівкою у 2...3 рази перевищує відомі у світі аналоги.

Впровадження розроблених ресурсо- та енергозберігаючих технологій дозволить значно покращити екологічний стан в Україні, суттєво поліпшити баланс експортно-імпортних операцій з мінеральною сировиною в Україні, збільшити надходження валютних коштів у бюджет держави; зменшити використання цінної природної сировини, а також витрат на пошук нових природних родовищ; скоротити витрати на збереження промислових відходів та запобігти забрудненню довкілля; покращити соціальний стан на підприємствах і в регіонах шляхом створення нових робочих місць.

Запропоновані ресурсо- та енергозберігаючі технології одержання поліфункціональних цементів спеціального призначення можуть бути

впроваджені на діючих підприємствах будівельної індустрії України без додаткових капіталовкладень.

6.6. Ресурсоенергозберігаюча технологія автоклавних силікатних виробів

Розвиток економіки супроводжується збільшенням обсягів промислового і цивільного будівництва, що, у свою чергу, вимагає відповідного зростання виробництва будівельних матеріалів, у першу чергу – стінових. Отримання високоякісних будівельних матеріалів на основі композиційних в'яжучих речовин з покращеними фізико-механічними характеристиками є однією з важливих задач будівельного матеріалознавства.

Автоклавна обробка є не тільки одним із способів інтенсифікації тверділня цементів, але й дозволяє отримувати високоміцні композиційні вироби на основі вапна та різних мінеральних відходів промисловості, які виявляють вельми малу гідравлічну активність і зовсім не тверднуть при звичайних температурах або пропарюванні. Підвищення реакційної активності сполук в умовах дії високих температур і тисків, а також інший склад новоутворень дозволяють виділити групу композиційних в`яжучих матеріалів, до яких, у першу чергу, відносяться безклінкерні вапняно-кремнеземисті суміші. Міцність таких композиційних в'яжучих речовин коливається в широких межах залежно від складу і властивостей окремих компонентів композиції, що дозволяє використовувати отримані вироби для виготовлення різних видів будівельних конструкцій. Насьогодні виробництво композиційних в'яжучих автоклавного твердіння у вигляді силікатної цегли і бетону обіймає третє місце серед конструкційних будівельних матеріалів.

В результаті проведених теоретичних і експериментальних досліджень виявлені особливості процесів, що забезпечують ресурсоенергозбереження при виробництві силікатних автоклавних виробів, зокрема:

- встановлено, що введення до складу вапняно-піщаної суміші як інтенсифікатора твердіння до 5 мас. % бою силікатної цегли (замість частки піску) забезпечує скорочення тривалості автоклавної оброб-

ки до 4...6 годин з одночасним підвищенням міцнісних характеристик силікатної цегли;

- додавання до вапняно-піщаної суміші комплексної добавки: бою силікатної цегли та карбонатного вапна (до 5 мас. %) також дозволяє скоротити час автоклавної обробки до 4...6 годин зі збереженням морозостійкості та міцнісних характеристик виробів;
- додавання до вапняно-піщаної суміші замість частини вапна 6...16 мас. % доменних шлаків (як гранульованих, так і відвальних) сприяє інтенсифікації процесу гідротермальної обробки (витримка 4...6 годин) у ранні терміни твердіння, а також підвищенню морозостійкості.

З метою апробації й впровадження ресурсоенергозберігаючої технології силікатної цегли на Ливенскому заводі силікатних будівельних матеріалів (рис. 6.31) розроблено модифікований склад вапняно-піщаної суміші.

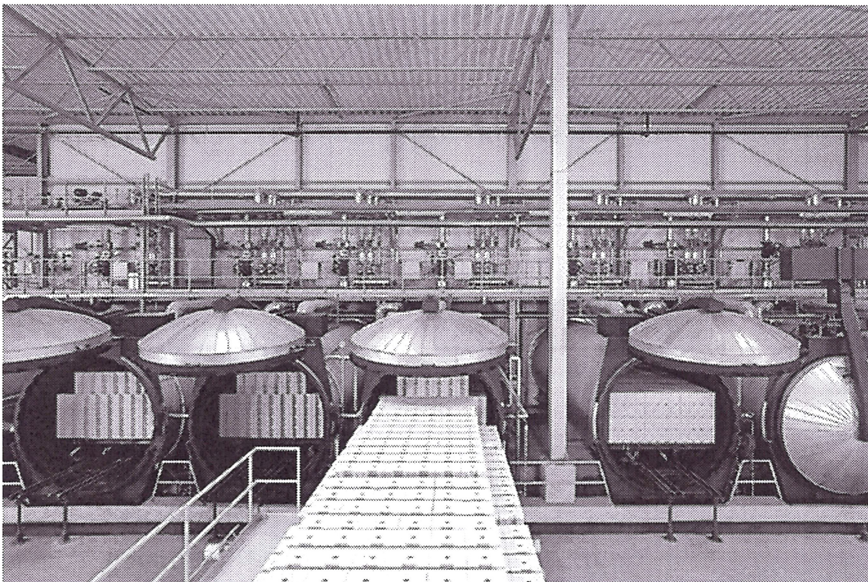


Рис. 6.31. *Виробництво штучних виробів на Ливенському ЗСБМ із вапняно-піщаної суміші, модифікованої добавками техногенної сировини*

Сировинна суміш приготовлена в кількості 360 т (розрахунок виконано на 112 тис. шт. умовної цегли) при такому співвідношенні компонентів, мас. %: в’яжуча речовина – 21; бій силікатної цегли – 4; пісок Коротишського родовища – 75. Характеристика сировинних матеріалів: вапно з активністю 55– 68 % і швидкістю гашення 7...9 хв., пісок кар’єрний з модулем крупності 1,4, вмістом глинистих 5...7 мас. % і вологістю 6...7 %.

Помел добавки бою силікатної цегли або шлаку здійснювали спільно з вапном і піском в трикамерному млині до залишку на ситі 008 – 0,5...2,0 мас. %. Активність силікатної маси склала 6,0...7,4 %, час витримки в реакторах – 1,0...1,5 години, вологість перед формуванням – 7,5%, питомий тиск пресування – 10...15 МПа, міцність сирцю – 0,25...0,30 МПа. Запарювання експериментальної партии силікатної цегли проводилося у чотирьох автоклавах (завантаження кожного автоклаву складало 28 тис. шт. умовної цегли) за різними режимам. Результати фізико-механічних випробувань представлені у таблиці 6.8.

Таблиця 6.8

Результати випробування модифікованої силікатної цегли

№	Активність в’яжучої речовини, %	Активність маси, %	Режим запарювання, при 0,8 МПа, год	Міцність при стиску, МПа	Марка
1	38,7	7,2	1,5+7+1,5	20,0; 30,0; 35,0	300, 250
2	40,0	7,4	1,5+6+1,5	15,0; 20,0; 25,0	200
3	40,0	7,0	1,5+5+1,5	10,0; 15,0; 20,0	150
4	34,2	5,6	1,5+4+1,5	10,0; 12,5; 15,0	125

За скороченим режимом автоклавної обробки отримано силікатну цеглу із застосуванням бою цегли (або шлаків) марок 300, 200, а також 8-пустотний силикатний камінь марок 125, 150, що відповідає вимогам ДСТУ Б В.2.7-80-98.

Узагальнення отриманих результатів та перспективи подальшого розвитку технології композиційних матеріалів будівельного призначення

1. Встановлені нові фізико-хімічні закономірності синтезу, гідратації та дегідратації мінералів та їх склоподібних аналогів для отримання штучного каменю з наперед заданими властивостями в системах: $CaO–Al_2O_3$; $CaO–SiO_2$; $CaO–MgO–SiO_2$; $CaO–Al_2O_3–SiO_2$; $CaO–MgO–Al_2O_3–SiO_2$ в присутності сполук лужних металів $NaOH$; Na_2SiO_3; Na_2CO_3. Показано, що оптимальні умови для синтезу міцності штучного каменю створюються при формуванні у складі продуктів гідратації гелевидної фази, армованої кристалохімічно подібними новоутвореннями.

2. Запропоновано принципово новий підхід до оцінки якості структури штучного каменю, який враховує ступінь кристалохімічної подібності новоутворень на різних стадіях формування структури каменю в широкому діапазоні температур. Для кількісної оцінки змінення стану структури каменю при дії підвищених температур запропоновані критерії кристалохімічної подібності продуктів гідратації та дегідратації і коефіцієнт ступеня деструкції.

3. На базі розроблених уявлень про фізико-хімічні процеси гідратації та дегідратації мінеральних в'яжучих систем сформульовані основні принципи композиційної побудови штучного каменю з наперед заданими властивостями, у т.ч. жаростійкими, які дозволяють завдяки регулюванню фазового складу продуктів гідратації та дегідратації здійснити направлений синтез штучного каменю з прогнозованими термомеханічними характеристиками.

4. Теоретично обґрунтовано можливість створення нового класу барієвмісних цементів поліфункціонального призначення та визначено принципи регулювання фазового складу матеріалів, які синтезуються в умовах різкого та повільного охолодження, що детерміновано можливостями зворотності термодинамічної рівноваги в твердофазних реакціях у

багатокомпонентних системах, які містять лужноземельні оксиди; встановлено кінетичні закономірності твердофазних процесів у досліджених оксидних системах, визначено швидкості реакцій фазоутворення барієвмісних цементів нового класу та енергію активації процесів.

5. Досліджено особливості процесів гідратації і механізму твердіння барієвмісних цементів нового класу та встановлено, що основними продуктами гідратації є гідроалюмінати, гідросилікати та гідроферити у кристалічному, криптокристалічному або аморфному станах, які в процесі твердіння утворюють поліфазний високоміцний конгломерат.

6. Розвинуто положення колоїдної хімії і фізико-хімічної механіки твердіння щодо оцінки властивостей мінеральних в'яжучих речовин і композиційних матеріалів на їх основі, зокрема встановлені електроповерхневі властивості структурних елементів на субмікрорівні, які визначають міцність, водостійкість, корозійну стійкість штучного каменю.

7. Розроблена модель будови електрогетерогенних контактів (ЕГК) між структурними елементами штучного каменю на основі мінеральних в'яжучих речовин, які складаються із парних контактів між потенціалвизначальними іонами цих структурних елементів; за допомогою моделі ЕГК розроблені основи кількісної теорії їх міцності, водостійкості, корозійної стійкості; встановлена залежність кінетики і ступеня корозійного руйнування цементного каменю від швидкості розчинення кристалогідратів гідроксиду кальцію та їх винесення, внаслідок яких зменшується кількість ЕГК між ними і гідросилікатним гелем.

8. Обґрунтовано механізм безнапірної водопроникності й довготривалої повзучості цементного каменю і бетону, згідно з яким довготривала повзучість бетону обумовлена фільтрацією води із гідросилікатного гелю у поровий простір цементного каменю, а також із стиснутих зон конструкцій у розтягнуті зони за закономірностями безнапірної водопроникності; виведені відповідні рівняння для прогнозування довговічності конструкцій за деформаціями, в яких кінетика і граничні деформації залежать від довжини шляху фільтрації, В/Ц, μ, α, безнапірної водопроникності $W_{бв}$.

9. Встановлено механізми корозії бетону обводнених конструкцій, зокрема вилуговування при фільтрації води крізь конструкцію; розглянуті процеси карбонізації, електрокорозії, біохімічної корозії; виведені відповідні кінетичні рівняння для прогнозування термінів служби обводнених конструкцій в умовах агресивних дій.

10. Встановлені закономірності інтенсифікації твердіння мінеральних в'яжучих речовин і композиційних матеріалів на їх основі, у т.ч. електрофізичною активацією, зокрема теоретично й експериментально обґрунтовано способи активації композиційних цементів у високовольтному електричному полі.

11. На основі комп'ютерного моделювання електричного поля коронного розряду виконано розрахунок концентрації рухливих іонів в області корони, створених матрицею вертикальних електродів, що дозволяє визначити конструктивні характеристики пристроїв для активації композиційних цементів; одержано закономірності зміни електроповерхневих властивостей (спектр і концентрація активних центрів) найбільш поширених мінеральних добавок до бетонної суміші в результаті обробки в полі коронного розряду.

12. Розвинуто теоретичні уявлення про механізм впливу високовольтної електростатичної активації компонентів бетонних сумішей, зокрема в полі коронного розряду, на характер взаємодії в дисперсних системах, формування мікроструктури і властивостей бетонів; з використанням комп'ютерного моделювання електричного поля коронного розряду виконано розрахунок параметрів електростатичної поляризації дисперсних компонентів бетонних сумішей, що забезпечують максимальний ефект електроактиваційного впливу.

13. Для багатофакторного прогнозування будівельно-технічних властивостей композиційних матеріалів на основі мінеральних в'яжучих речовин розроблено структурно-критеріальний та кібернетичний методи, які дозволяють на основі фізико-хімічних уявлень щодо механізму структуроутворення та синтезу властивостей дати кількісну оцінку впливу

сукупності технологічних факторів на комплекс будівельно-технічних властивостей композитів. Структурно-критеріальний метод прогнозування властивостей матеріалів передбачає застосування рівнянь зв'язку між узагальненими структурними параметрами і параметрами, що характеризують їх властивості. Для найбільш складних технологічних задач прогнозування та оптимального забезпечення технічних параметрів матеріалів є ефективним кібернетичний метод, що передбачає застосування та сумісний аналіз математичних моделей, які характеризують властивості матеріалів і технологічні параметри їх виготовлення.

14. Суттєво розширені можливості розрахунково-експериментальних методів проектування складів бетонів; розроблені методи та алгоритми проектування оптимальних складів дорожніх і гідротехнічних бетонів та бетонів, що твердіють в умовах низьких температур. Запропоновано загальний спосіб проектування складів важких та легких бетонів на основі правила «приведеного» Ц/В, що дозволяє враховувати структурні особливості заповнювачів бетонів і «цементуючу ефективність» мінеральних добавок, а також пластифікуючу і повітровтягуючу здатність хімічних добавок. Запропоновано способи коригування та адаптації розрахункових залежностей при проектуванні складів бетонів і розчинів з урахуванням емпіричних даних, що отримані в процесі їх виробництва.

15. Розроблено нові принципи і технологічні аспекти використання дисперсних речовин, у тому числі техногенного походження (золи, шлаки, мікрокремнезем тощо), при отриманні будівельних композиційних матеріалів з покращеними експлуатаційними властивостями, зокрема встановлено, що під час помелу золо- і шлакомістких в'яжучих матеріалів в присутності комплексних добавок, що включають суперпластифікатори нового покоління, інтенсифікатори помелу, прискорювачі твердіння, досягається суттєвий синергетичний ефект, який забезпечує підвищення активності та покращення будівельно-технічних властивостей штучного каменю.

16. Розроблено фізико-хімічні основи композиційної побудови малоклінкерних золо- та шлакоцементних в'яжучих систем, які не поступа-

ються за своїми властивостями чистим портландцементам і передбачають одночасне використання сульфатних, кремнеземистих добавок та суперпластифікаторів групи нафталінформальдегідів, що забезпечує формування у складі новоутворень переважно твердих розчинів гідросульфоалюмосилікатного складу та низькоосновних гідросилікатів кальцію.

17. Розвинені теоретичні уявлення щодо структуроутворення композиційних матеріалів нового покоління на основі модифікованих мінеральних в'яжучих речовин, зокрема, цементних композиційних матеріалів (ЦКМ), наповнених дисперсними наповнювачами. Аналіз механізмів контактних взаємодій у таких системах дозволив сформулювати основні принципи створення структур підвищеної міцності.

18. Розроблені основи технології отримання високоміцних дрібнозернистих, литих, малоцементних бетонів, модифікованих сухих будівельних сумішей із застосуванням активованих наповнювачів на основі техногенної сировини. Доведена можливість виготовлення високоміцних бетонів класів С60–С80 при застосуванні замість дефіцитного мікрокремнезему високодисперсних метакаоліну і золи-винесення. Поряд з підвищеною міцністю, застосування активних наповнювачів в композиційних матеріалах дозволяє реалізувати литтєву технологію виготовлення сумішей, що самоущільнюються. При цьому мінімізується водовідділення сумішей та їх розшарування, забезпечується тривале зберігання початкової легкоукладальності.

19. Показано, що суттєвий синергетичний ефект спостерігається при введенні активованих мінеральних наповнювачів на основі техногенних матеріалів в сухі модифіковані будівельні суміші. Це дозволяє отримувати розчини нового покоління різного призначення: мурувальні, клейові, облицювальні, жаростійкі з покращеними адгезійними та когезійними властивостями, тріщиностійкістю, термо- та морозостійкістю, сульфатостійкістю та водонепроникністю.

20. Розроблені основи отримання високотехнологічних бетонних сумішей та бетонів з високими показниками фізико-механічних і дефор-

мативних властивостей, що передбачають модифікацію комплексними органо-мінеральними добавками та електричну активацію дисперсних компонентів бетону в полі коронного розряду.

21. Розроблена ефективна технологія шлакопортландцементу низької водопотреби марок М500–600 з вмістом клінкеру менше 20 %, яка передбачає введення під час помелу цементу комплексних добавок – активаторів. Розроблена технологія модифікованих золо-сульфатних і сульфатно-шлакових в′яжучих та композиційних матеріалів на їх основі з покращеними властивостями. Показано, що на основі сульфатно-шлакових в′яжучих можливе виготовлення бетонів з високою корозійною стійкістю та розчинів різноманітного призначення.

22. Встановлені залежності властивостей композиційних матеріалів від складу, структури та технології дозволили отримати конкурентоспроможні матеріали і вироби на основі мінеральних в'яжучих речовин, зокрема:

- бетони загальнобудівельного та спеціального призначення, в тому числі вогнетривкі, жаростійкі, корозійностійкі, теплоізоляційні та ін., отримані з застосуванням промислових відходів;
- сухі будівельні суміші для опоряджувальних робіт, гідроізоляції, ремонту бетонних, залізобетонних і кам'яних конструкцій;
- покрівельні вироби різних профілів та кольорів на основі портландцементу, хризотилу та штучних волокон, що є безпечними для здоров'я людей та навколишнього середовища.

23. Результати досліджень впроваджені у виробництво, зокрема:

- жаростійкі та вогнетривкі цементи і бетони для футерівки теплових агрегатів (Ачинський глиноземний комбінат, Алчевський металургійний комбінат, ВПО «Каустик» м. Волгоград; нафтомаслозавод м. Нижній Новгород; ЗТМК м. Запоріжжя);
- радіаційностійкі цементи та бетони на їх основі для захисту спеціального обладнання (ІПКта КМ АН України та Інститут високих технологій ХНУ ім. В.Н. Каразіна);

- підібрані склади бетону для зведення конструкцій Новодністровської гідроакумулюючої електростанції, а також при виготовленні виробів на Луцькому домобудівному комбінаті; при виробництві залізобетонних шпал на підприємстві ТД «Україна Промресурс»;
- впроваджена у виробництво широка номенклатура екологічно безпечних конкурентоспроможних покрівельних виробів на основі портландцементу і волокнистих матеріалів на ТОВ «Балаклійський шиферний завод».

24. Результати досліджень дозволили розробити та впровадити комплекс високоефективних методик оцінки технічного стану, прогнозування довговічності конструкцій і споруд, що працюють у складних умовах, нові матеріали, вироби і технології при розробці проектів і проведенні робіт з відновлення, підсилення, подовження терміну служби (замість їх повної заміни) будівель і споруд, що піддаються дії електричних струмів витоку і блукаючих струмів під час експлуатації об'єктів, що забезпечують роботу залізничного транспорту.

25. Особистий внесок авторів документально підтверджений, а економічний ефект, одержаний при впровадженні роботи, склав понад 166 млн гривень.

26. Результати досліджень авторів впроваджені у навчальний процес при підготовці бакалаврів, спеціалістів, магістрів. Підготовлено та видано 10 підручників, в т.ч. «Будівельне матеріалознавство» (К.К.Пушкарьова та ін., 2004, 2007, 2012), «Будівельне матеріалознавство» (Л.Й.Дворкін, 2009), «Матеріалознавство (для архітекторів та дизайнерів)» (К.К.Пушкарьова та ін., 2012); понад 35 навчальних посібників.

27. За результатами досліджень авторами опубліковано 27 монографій, понад 2200 статей і повних текстів доповідей у наукових журналах, збірниках наукових праць і праць наукових конференцій. Загальна кількість реферованих публікацій, зокрема у міжнародних журналах, що містяться в базі даних SCOPUS – 55. Новизну та конкурентоспромож-

ність технічних рішень захищено понад 140 авторськими свідоцтвами і патентами на винаходи. За результатами досліджень захищено 4 докторські і 32 кандидатські дисертації.

28. Впровадження розроблених ресурсо- та енергозберігаючих технологій дозволить значно покращити екологічний стан в Україні, скоротити витрати на збереження промислових відходів та запобігти забрудненню довкілля; збільшити надходження валютних коштів у бюджет держави; покращити соціальний стан на підприємствах і в регіонах внаслідок створення нових робочих місць.

29. Запропоновані ресурсо- та енергозберігаючі технології одержання низькоенергоємних в'яжучих речовин та композиційних матеріалів на їх основі можуть бути впроваджені на діючих підприємствах будівельної індустрії України без додаткових капіталовкладень.

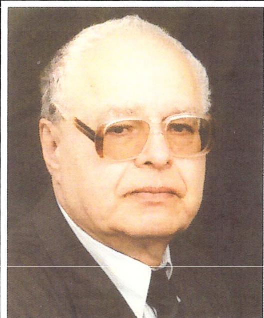
Наукова монографія

Пушкарьова К.К.
Дворкін Л.Й.
Градобоєв О.В.
Зайченко М.М.
Кагановський О.С.
Плугін А.А.
Тимошенко С.А.
Шабанова Г.М.

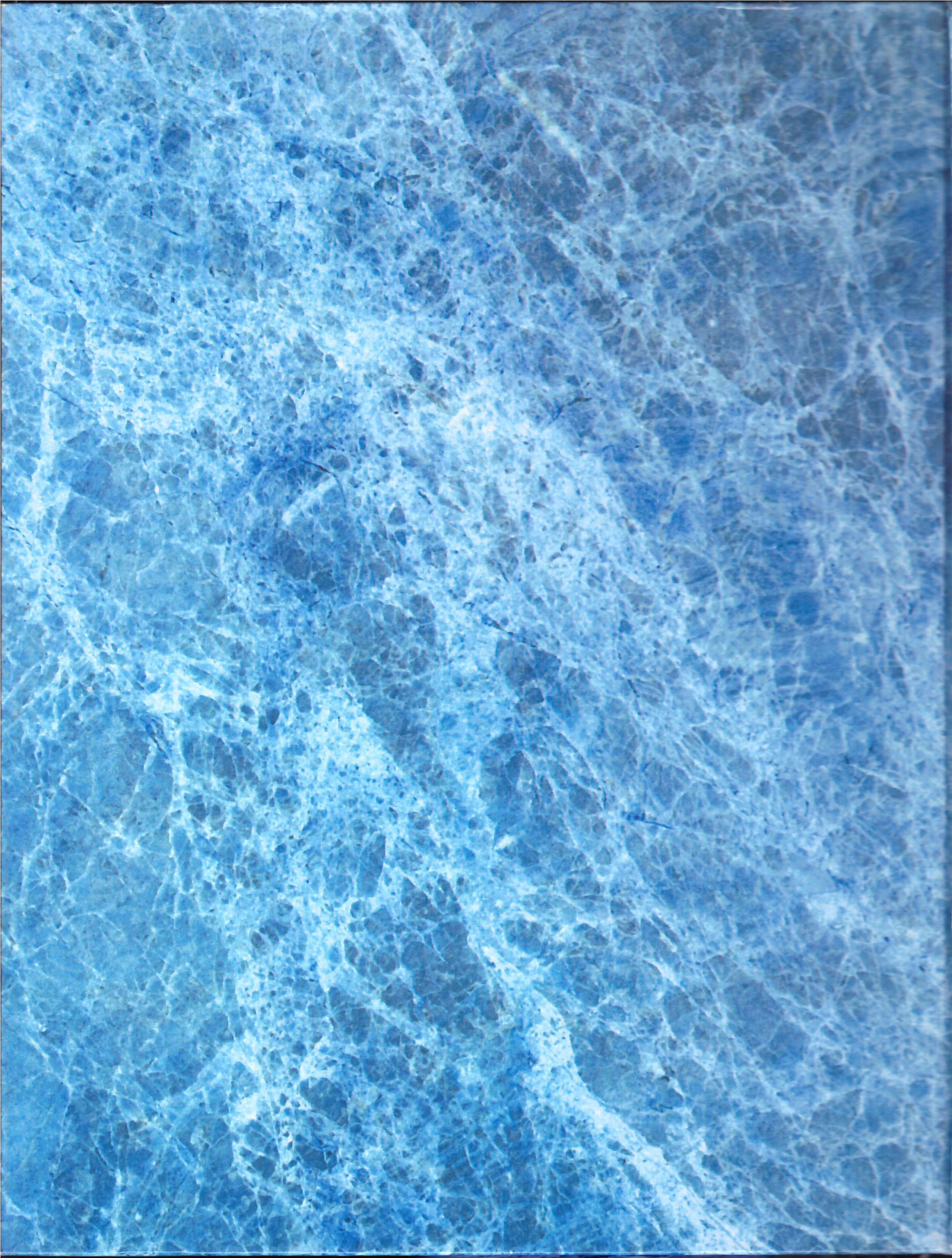
ЕНЕРГОРЕСУРСОЗБЕРІГАЮЧІ МІНЕРАЛЬНІ В'ЯЖУЧІ РЕЧОВИНИ ТА КОМПОЗИЦІЙНІ БУДІВЕЛЬНІ МАТЕРІАЛИ НА ЇХ ОСНОВІ

Відповідальний за випуск *В.Хохлов*
Коректор *Ж.Кузнєцова*
Верстка *Є.Крохмальов*

Підписано до друку 20.08.2014
Формат 70х90/16. Папір офсетний.
Друк офсетний. Гарнітура Times.
Ум. друк. аркушів 17
Наклад 200 прим. Зам. №1438
Віддруковано у видавництві
ТОВ «Задруга», 04080 м. Київ,
вул. Фрунзе, 86
Свідоцтво про внесення до Державного
реєстру видавців в ДК №2000 від 01.11.2004 р.

	**Пушкарьова Катерина Костянтинівна** – доктор технічних наук, професор, завідувач кафедри будівельних матеріалів Київського національного університету будівництва і архітектури, дійсний член Академії будівництва України. Автор понад 350 наукових робіт, зокрема 4 підручників, 2 монографій, 2 навчальних посібників, 34 авторських свідоцтв і 3 патентів. Підготувала 7 кандидатів технічних наук
	**Дворкін Леонід Йосипович** – доктор технічних наук, професор, завідувач кафедри технології будівельних виробів і матеріалознавства Національного університету водного господарства та природокористування, заслужений діяч науки і техніки України, дійсний член Академії будівництва України. Автор понад 500 наукових робіт. За багаторічну наукову діяльність підготував 22 кандидати технічних наук
	**Градобоєв Олег Володимирович** – директор ТОВ «Балаклійський шиферний завод», дійсний член Академії будівництва України. Автор 7 наукових робіт, зокрема 2 монографій
	**Зайченко Микола Михайлович** – доктор технічних наук, професор, проректор, завідувач кафедри технологій будівельних конструкцій, виробів і матеріалів Донбаської національної академії будівництва і архітектури. Автор понад 150 наукових і навчально-методичних робіт, зокрема 1 монографії, 7 патентів і авторських свідоцтв на винаходи. Підготував 4 кандидатів технічних наук.

	**Кагановський Олександр Семенович** – кандидат хімічних наук, генеральний директор ТОВ «АС Капітал менеджмент». Автор 16 наукових робіт, зокрема 3 монографій
	**Плугін Андрій Аркадійович** – доктор технічних наук, професор, завідувач кафедри будівельних матеріалів, конструкцій та споруд Української державної академії залізничного транспорту, дійсний член Академії будівництва України і Транспортної академії України. Автор понад 240 наукових і навчально-методичних робіт, зокрема 3 монографій, 17 патентів, 8 навчальних посібників. Підготував 4 кандидатів технічних наук. Нагороди: Подяка міністра транспорту та зв'язку України; Знаки «За сприяння розвитку залізничного транспорту», «Залізнична слава» III ступеня
	**Тимошенко Сергій Анатолійович** – голова правління ПАТ «Домобудівний комбінат №4», кандидат технічних наук, професор кафедри технології будівельних конструкцій і виробів Київського національного університету будівництва і архітектури. Автор понад 20 наукових і навчально-методичних робіт. Нагороджений почесною грамотою Кабінету Міністрів України, відзнакою президента ХК «Київміськбуд» – нагрудним знаком «Слава»
	**Шабанова Галина Миколаївна** – доктор технічних наук, професор, головний науковий співробітник Національного технічного університету «Харківський політехнічний інститут». Автор понад 400 наукових і навчально-методичних робіт, зокрема 1 монографії, 20 патентів та авторських свідоцтв, 3 навчальних посібників. Підготувала 12 кандидатів технічних наук



Пушкарьова К.К.
Дворкін Л.Й.
Градобоєв О.В.
Зайченко М.М.
Кагановський О.С.
Плугін А.А.
Тимошенко С.А.
Шабанова Г.М.

ЕНЕРГОРЕСУРСОЗБЕРІГАЮЧІ МІНЕРАЛЬНІ В'ЯЖУЧІ РЕЧОВИНИ ТА КОМПОЗИЦІЙНІ БУДІВЕЛЬНІ МАТЕРІАЛИ НА ЇХ ОСНОВІ



ТА КОМПОЗИЦІЙНІ БУДІВЕЛЬНІ МАТЕРІАЛИ НА ЇХ ОСНОВІ